Pulverisierung, Trocknung und Bräunung von Malzextrakt durch Sprühverfahren

Dissertation
zur Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieurin

der Fakultät für Maschinenbau
der Ruhr-Universität Bochum

von
Silvia Gallegos López de Odvody
aus Huánuco, Perú

Bochum, 2011

Dissertation eingereicht am: 12.01.2011

Tag der mündlichen Prüfung: 28.02.2011

Erster Referent: Prof. Dr.-Ing. Eckhard Weidner

Zweiter Referent: Prof. Dr.-Ing. Karl Sommer

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 2008 bis 2010 am Lehrstuhl für verfahrenstechnische Transportprozesse der Fakultät Maschinenbau der Ruhr-Universität Bochum.

An erster Stelle bedanke ich mich bei Prof. Dr.- Ing. Eckhard Weidner, Inhaber des oben genannten Lehrstuhls, für die Vergabe der Doktorarbeit, die Betreuung, die Unterstützung und das Vertrauen, dass er mir entgegengebracht hat. Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei Prof. Dr.- Ing. Marcus Petermann, Leiter des Lehrstuhls für Feststoffverfahrenstechnik, der mich jeder Zeit unterstützt, motiviert und meine Arbeit gefördert hat. Ich danke ihm für seine Zeit und seine guten Ratschläge. Prof. Dr. Karl Sommer der Technischen Universität München danke ich für die Begutachtung meiner Doktorarbeit und der AiF für die finanzielle Unterstützung des Projektes.

Ganz herzlich bedanke ich mich bei Dr.- Ing. Andreas Kilzer für die laufende Diskussion meiner Arbeit bedanken. Er war mir bei der Bewältigung vieler Probleme stets eine große Hilfe. Mein Dank gilt ebenfalls allen Mitarbeitern beider genannten Lehrstühle, die mich seit meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin stets unterstützt haben. Prof. Dr.- Ing. Leiner für die Zeit, die er der Diskussion meiner Doktorarbeit gewidmet hat. Herzlichen Dank auch an Herrn Czwiklinski für seine technische Unterstützung am Anfang dieses Projektes. Ebenso danke ich Dr. Kareth und Dr. Alina Hanu für ihre praktischen Ratschläge. Ich danke Frau Beitz für die Hilfe und Unterstützung bei der Literaturbeschaffung und Frau Gölzenleuchter für die Unterstützung bei Zeichnungen und Anfertigung vieler Poster. Mein Dank gilt ebenfalls Herrn Gramann, Herrn Lahn und dem gesamten Team der Werkstatt für Verfahrenstechnischen Anlagenbau, für die vielen und schnellen Lösungen beim Umbau meiner Versuchsanlage.

Meinen zahlreichen Studenten und studentischen Hilfskräften danke ich für ihren Aufwand und ihre Beiträge. Frau Bielmeier möchte ich ganz herzlich für ihre unermüdliche Unterstützung bei der Korrektur dieser Arbeit danken. Meinen Kollegen Mitarbeitern Darja Meterc, Steffanie Lang, Dr.- Ing.Stefan Pollak, Danjel Borosa, Charles Rizk und Christoph Taetz danke ich für ihre Hilfsbereitschaft und die gute Arbeitsatmosphäre. Ebenso möchte ich mich bei allen nicht namentlich erwähnten Mitarbeitern beider Lehrstühle für ihre Unterstützung bedanken.

Vor allen danke ich dem lieben Gott, meinen Eltern Beto und Lucy, meinen Schwestern Lucy und Rochi und meinem Mann Miroslav, die mir mit ihrer Liebe und Unterstützung in allen Lebensbereichen ermöglicht haben, meine Doktorarbeit erfolgreich zu beenden.

„Mache aus Deiner Arbeit ein Meisterwerk, wie Gott es aus Dir gemacht hat, ein einmaliges und wunderbares Wesen“

Für meine liebe Eltern

Gilberto und Lucy

„Jeder hat seinen eigenen Arbeitsstil; Erfolg und Größe bestehen darin, seine Ziele zu erreichen und sich mit der geleisteten Arbeit glücklich zu fühlen“

Inhalt

Nomenklatur

Physikalische Größen

Symbol	SI-Einheit	physikalische Größe
c_p	J/(kg·K)	spezifische isobare Wärmekapazität
$d_{10,3}$	m	Partikeldurchmesser
$d_{50,3}$	m	Partikeldurchmesser, volumetrischer Medianwert
$d_{90,3}$	m	Partikeldurchmesser
f	m^3/m^3	Verdünnungsfaktor
ffc	-	Fließfähigkeit-Wert
i	-	Brechungswinkel
k	s^{-1}	Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient
k_o	s^{-2}	Reaktionsgeschwindigkeitskontante
m	kg	Masse
p	Pa	Druck
r	m	Radius
r_B	kJ/kg	Bindungsenthalpie
r. F.	-	relative Luftfeuchte [%]
t	s	Zeit
v	m^3/ kmol	Molvolumen
w	kg/kg	Massenanteil
y	-	Gutsfeuchte [%] bezogen auf Trockenmasse
A	m^2	Fläche
ARP	-	antiradikales Potential
A_w	-	Wasseraktivität
A_{xnm}	-	Absorption bei x nm
°Brix	kg/kg	Grad Brix = Masseanteil Saccharose in der Lösung in %
C	kg/m^3	Titer
Ea	J/mol	Aktivierungsenergie
F	EBC	Bräunungswert, Farbe
K	N	Kraft
°P	kg/kg	Grad Plato
Q	J	Wärme
Q_3	m^3/m^3	Volumen-Summenverteilung
Q_s	J/mol	Bindungswärme
R	J/(kmol·K)	universelle Gaskonstante
SGM	kg/kg	spezifische Gasmenge = Masse CO_2/Masse Malzextrakt
T	K	Temperatur
TBZ	-	Thiobarbitursäurezahl
V	m^3	Volumen
VWZ	s	Verweilzeit
W	kg/kg	Feuchtegehalt

Symbol	SI-Einheit	physikalische Größe
μ	Pa·s	Viskosität
Ø	m	Mischelement-Durchmesser
η	-	Brechungsindex
λ	nm	Wellenlänge
σ_1	N/m^2	Verfestigungsspannung
σ_c	N/m^2	Druckfestigkeit
σ_n	N/m^2	Normalspannung

Indizes

g	Glasübergang
H	Hauptwert
i	eine Komponente
krit	kritisch
L	Leerwert
m	Mischung
v	vor der Düse
TM	Titriermittel
0	Anfangswert
3	Volumen

Summenformeln

CO_2	Kohlendioxid
CH_3OH	Methanol
H_2O	Wasser
I_2	Iod
Mn^{2+}	Mangan
N_2	Stickstoff
O_2	Sauerstoff
SO_2	Schwefeldioxid
[RN]	Base (Pyridin)

Abkürzungen

BET	Brunauer, Emmett, Teller (Sorptionsisothermentyp)
BK	bleibende Kompaktierung
CPF	Concentrated Powder Form
DP	Dosierpumpe
DPPH	1,2-Diphenyl-2-picrylhydrazyl
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Differential Kalorimetrie)
EBC	European Brewing Convention (Europäische Braukommission)

Abkürzungen

EDV	elektronische Datenverarbeitung
Engl.	Englisch
EP	Eduktpumpe
ESR	Elektronenspinresonanz-Spektrometer
F	Filter
G	Gebläse
GAS	Gas Anti-Solvent
GC	Gaschromatographie
Gew.-%	Gewichtsprozent
GK	geringe kompaktierung
HMF	5-Hydroxymethylfurfural
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HS-SPME	Headspace-Solid-phase microextraction (Festphasenmikroextraktion)
IR	Infrarot-Spektroskopie
KK	keine Kompaktierung
MAK	Maximal zulässige Arbetisplatzkonzentration
ME	Mischelemente
MEBAK	Mitteleuropäische Brautechnische Analysenkommision
MRP	Maillard Reaction Products (Maillard-Reaktion Produkte)
MS	Massenspektrometrie
PA/HV/PE	Polyamid//Polyethylen
PB	Produktbehälter
PGSS	"Particles fron Gas Saturated Solutions"
PTFE	Polytetrafluorethylen
REM	Rastelektronenmikroskopie
RESS	„Rapid Expansion of Supercritical Solutions"
RV	Rückschlagventil
$SCCO_2$	supercritical carbon Dioxide (superkritisches Kohlendioxid)
SM	statischer Mischer
ST	Sprühturm
TS	Trockensubstanz, Trockenmasse
UV/VIS	Ultraviolet/Visible Radiation (ultraviolette/sichtbare Strahlung)
Vol.-%	Volumenprozent
WÜ	Wärmeübertrager
Z	Zyklon
ZT	Zerstäuber

1 Einleitung und Zielsetzung

Seit Jahrhunderten versucht der Mensch, maßgeschneiderte, d.h. bedarfsgerecht aufbereitete Nahrungsmittel herzustellen. Ein solches Lebensmittel soll haltbar und einfach zu handhaben sein, gute sensorische Eigenschaften und Nährwerte haben, vorzugsweise keine Konservierungs- und Zusatzstoffe enthalten und preiswert sein. Um solche Produkte herstellen zu können, existieren heutzutage zahlreiche Verarbeitungsmethoden in der Lebensmitteltechnik, denen es gelingt, in einem oder in mehreren Schritten Lebensmittel bedarfsgerecht für Weiterverarbeitung oder Verbrauch zu konfektionieren.

Auf dem deutschen Markt gibt es einen großen Bedarf an Malzextrakt mit maßgeschneiderten Eigenschaften. Malzextrakte sind hochviskose, sirupartige und wässrige Auszüge aus gemälzten Getreiden, die mittels Vakuumverdampfung auf einen Trockenmassenanteil von ca. 75 Gew.-% konzentriert werden. Sie bestehen hauptsächlich aus Zucker (70 %), Proteinen (5 %) und Wasser (25 %) und besitzen einen süßen, würzigen Geschmack und eben solches Aroma. Da die Herstellung von Malzextrakten ohne Zusatzstoffe erfolgt, sind sie deklarationsfrei und bevorzugter Ersatz für Zuckercouleur bzw. Zuckersirup. Die Backwaren- und Getränkeindustrie, vor allem die Bierindustrie, verwenden Malzextrakt bei der Herstellung von Produkten. Leider ist ihre Weiterverarbeitung, Handhabung und Dosierung aufgrund ihrer hohen Viskosität schwierig. Aus diesem Grund wird Malzextrakt für Instant-produkte wie Getränke,- Dessert,- Suppen,- und Soßenpulver sowie Back-mischungen und Backgrundstoffe in pulverförmigem Zustand bevorzugt. Die Akzeptanz pulverförmiger Malzextrakte beim Produzenten wird durch deren Produkteigenschaften bestimmt. Wird das Produkt in flüssigen Produkten, wie z.B. in Getränken, Suppen oder Soßen eingesetzt, so stehen gutes Auflösungsverhalten, einfache Dosierbarkeit und sensorische Eigenschaften wie Farbe oder Geschmack im Vordergrund. Für den Einsatz im festen Zustand in pulverförmigen Produkten, wie z.B. in Fertigbackmischungen, werden, neben den sensorischen Parametern, Partikeleigenschaften wie die Korngrößenverteilung, Schüttdichte und Rieselfähigkeit oder die Homogenität in der Endmischung wichtig. Die sensorischen Eigenschaften wie Farbe (Bräunungsgrad), Geschmack und Aroma von Malzextrakten sind auf die Maillard-Reaktion zurückzuführen. Diese Reaktion findet zwischen Zucker und Proteinen statt und verläuft bei Raumtemperatur langsam, bei höheren Temperaturen schnell. Abhängig vom Produkteinsatz variieren der gewünschte Bräunungsgrad und die Intensität an Geschmack und Aroma.

Um einen maßgeschneiderten Malzextrakt herzustellen, müssen die bereits genannten Eigenschaften dem Verwendungszweck angepasst werden. In der vorliegenden Arbeit werden zwei Sprühverfahren, das „PGSS-Trocknungsverfahren“, ein Hochdrucksprühverfahren und das konventionelle Sprühtrocknungsverfahren, zur

Pulverisierung von Malzextrakt untersucht. Beim PGSS (Particles from Gas Saturated Solutions) Trocknungsverfahren wird der Malzextrakt mit verdichtetem Kohlendioxid vermischt und diese Mischung anschließend entspannt. Das im Malzextrakt enthaltene Wasser wird mit dem entweichenden Kohlendioxid abgezogen. Dadurch erhält man trockenes Malzextraktpulver. Die Eigenschaften der pulverförmigen Malzextrakte werden durch das Herstellungsverfahren beeinflusst.

Als ein wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit sollen die Produkteigenschaften der Malzextraktpulver analysiert werden, die mit den beiden Sprühtechnologien hergestellt werden. Die Eigenschaften, die in der vorliegenden Arbeit analysiert werden, sind: Restwassergehalt, Partikelgrößenverteilung, Partikelmorphologie, Schütt- und Rütteldichte, Fließfähigkeit, Kompaktierungsverhalten, Hygroskopizität, Stickstoffgehalt, antioxidative Kapazität, Zuckerspektrum und Bräunungsgrad (Farbe). Dabei liegt ein Schwerpunkt darin, herauszufinden, wie diese Produkteigenschaften gezielt durch Variation der Verfahrensparameter gesteuert werden können und ob es damit gelingt, bestimmte Produkteigenschaften und Bräunungsgrade zu erhalten, die für den Markt bzw. für die Konsumenten geeignet und erwünscht sind.

Malzextrakt in Pulverform wird üblicherweise durch Sprühtrocknung hergestellt. Er ist dann sehr hygroskopisch und nicht stabil. Bei falschen Lagerungsbedingungen geht er in einen gummiartigen Zustand über. Dabei verklumpt er und verliert seine Stabilität. Dieses Phänomen tritt im Bereich der sogenannten Glasübergangstemperatur auf. Die Hygroskopizität und Instabilität sind charakteristisch für Produkte, die Zucker im amorphen Zustand enthalten. Diese beiden Eigenschaften können mittels der beiden Sprühprozesse nicht verändert werden. Um die Problematik der beschränkten Haltbarkeit, die bei falschen Lagerbedingungen und Temperaturen auftritt, zu lösen, werden in der vorliegenden Arbeit die geeigneten Lagerbedingungen und Temperaturen für die pulverisierten Malzextraktpulver bestimmt.

Die vorliegende Arbeit befasst sich zunächst mit den theoretischen Grundlagen beider Sprühverfahren für die Trocknung von Malzextrakt und mit der Bräunungsreaktion (Maillard-Reaktion). Die eingesetzten Substanzen, die Analysenmethoden und die erforderliche Verfahrens- und Anlagentechnik werden erklärt. Die Ergebnisse werden vorgestellt und diskutiert. In Voruntersuchungen werden das qualitative und quantitative Phasenverhalten des Systems Malzextrakt / Kohlendioxid, die Viskositätserniedrigung von Malzextrakt durch das Einlösen von Kohlendioxid unter hohem Druck und die Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Malzextrakt bei Umgebungsdruck betrachtet. Danach wird der Einfluss der Hitzebehandlung und der verdichteten Gase auf die Maillard-Reaktion im Malzextrakt analysiert. Mit diesen Ergebnissen wird das thermische Verhalten von Malzextrakt während der Pulverisierung mittels des PGSS-Trocknungsverfahrens bestimmt.

Die Ergebnisse der Sprühtrocknungs- und PGSS-Trocknungsversuche werden vorgestellt und die Einflüsse der Prozessparameter auf die Partikeleigenschaften und auf den Bräunungsgrad diskutiert. Des Weiteren werden die Arbeitsbereiche für ein erfolgreiches Trocknen in Abhängigkeit von den Prozessparametern mittels der beiden Verfahren bestimmt. Außerdem wird die Steuerung der Maillard-Reaktion bzw. des Bräunungsgrades anhand der PGSS-Sprühparameter beschrieben. Die Qualität des Malzextraktes nach der thermischen Behandlung bei der Pulverisierung wird analysiert. Schließlich werden die Sorptions- und Desorptionsmessungen sowie die Glasübergangstemperaturmessungen der erzeugten Malzextraktpulver erläutert. Auf diesen Grundlagen werden die geeigneten Lagerungsbedingungen (relative Luftfeuchte und Temperatur) für eine gute Haltbarkeit des Pulvers und der Arbeitsbereich für die Sprühtrocknung anhand der Glasübergangstemperatur definiert. Die Ergebnisse beider Sprühverfahren werden zusammenfassend dargestellt.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Trocknungsverfahren

Das Trocknen ist eine der ältesten Konservierungsmethoden in der Lebensmitteltechnik. Es wurde schon vor Jahrtausenden zur Haltbarmachung und Bevorratung von Obst, Gemüse, Fleisch und Fisch eingesetzt. Trocknung wird als das Entfernen von Wasser oder Lösungsmitteln aus feuchten Feststoffen, Pasten, Emulsionen oder Lösungen definiert. Ziel der Trocknung ist es: ein Produkt zu erhalten, das möglichst lange haltbar ist und das während der Lagerzeit möglichst keine wertmindernde Veränderungen erfährt. Das Produkt soll sich möglichst leicht mit Wasser rekonstruieren lassen und die Eigenschaften des Ausgangsproduktes möglichst vollständig annehmen (Kessler, 1996).

Durch den Entzug von Feuchte werden viele Güter haltbar, verwendbar und brauchbar, bekommen ein besseres Aussehen, einen höheren Wert, werden leichter und dichter und sind dadurch vorteilhafter zu dosieren und transportieren.

Die verschiedenen Trocknungsmechanismen können in drei große Gruppen eingeteilt werden:

Mechanische Trocknung: Diese Trocknung erfolgt durch mechanischer Kräfte wie z.B. durch Pressen oder Zentrifugen bis auf einen gewissen Anteil an Restfeuchte.

Chemische Trocknung: Die Feuchtigkeit wird entweder durch einen stark hygroskopischen Stoff oder durch eine chemische Reaktion entfernt.

Thermische Trocknung: Die Flüssigkeit wird durch Verdunsten oder Verdampfen entfernt.

Bei jeder Art von thermischer Trocknung ist ein Phasenwechsel erforderlich, der die Flüssigkeit in dampfförmigen Zustand umwandelt. Hierzu ist Energie notwendig, die meist in Form von Wärme zugeführt wird.

Zwei Trocknungsverfahren werden in dieser Arbeit ausführlich erklärt und für die Trocknung und Pulverisierung von Malzextrakt eingesetzt. Es handelt sich um ein konventionelles thermisches Verfahren, die Sprüh- oder Zerstäubungstrocknung, und ein modernes Trocknungsverfahren, das PGSS-Trocknungsverfahren.

2.1.1 Sprühtrocknung

Die Sprühtrocknung ist ein Prozess, bei dem ein wasserhaltiger Stoffstrom in Form von Tropfen durch den Kontakt mit einem heißen Luftstrom zum schnellen Trocknen gebracht wird. Es handelt sich dabei um eine thermische Trocknung, bei der die an einem Feststoff anhaftende Flüssigkeit durch Verdunsten oder Verdampfen in gasförmigen Zustand überführt und der entstehende Dampf weggeleitet wird. Abschließend werden die trockenen Partikel von der Trocknungsluft getrennt (Masters, 1991).

Bei dem Prozess der Sprühtrocknung (Abb. 2.1) wird zuerst das Feuchtgut (Edukt) durch eine Pumpe (PE) über einen Zerstäuber (ZT) in eine Trockenkammer (ST) gesprüht. Das Versprühen der Lösung oder der Suspension kann entweder durch Düsen oder durch rotierende Scheiben erfolgen. Bei den Düsen unterscheidet man zwischen Einstoffdüsen (Druckdüsen) und Zweistoffdüsen (pneumatische Düsen). Bei den rotierenden Scheiben existieren flache Teller, Düsenräder, Schaufelräder und andere Ausführungsformen. Die Scheibenzerstäuber werden bevorzugt für Suspensionen und hochviskose Substanzen verwendet, da Düsen leicht korrodieren oder verstopfen können (Gnielinski, 1993). Für mittelviskose Flüssigkeiten sind Zweistoffdüsen geeignet. In der Zweistoffdüse wird die Flüssigkeit mit einem weiteren Stoff wie Luft oder Dampf bei 1 bis 3 bar vermengt und in Sprühnebel verwandelt. Bei der Verdüsung bildet sich ein Sprühkegel mit einem Öffnungswinkel von 20 bis zu 40°. Der Sprühkegel kann je nach Düsenform voll oder hohl sein. Bei einem Luftbedarf von 0,2 bis 0,5 kg Druckluft pro kg Flüssigkeit können pro Düse bis zu 1000 kg/h Produkt durchgesetzt werden. Die Tropfengröße wird von der Flüssigkeitscharakteristik, vom Luft- und Produktdurchsatz und von Luftdruckt bestimmt. Der erzeugte Tropfendurchmesser liegt in der Regel zwischen 3 und 250 µm (Kessler, 1996).

Nach dem Zerstäuben des feuchten Gutes kommt die fein versprühte Substanz in Tröpfchenform mit der heißen Luft im Kontakt und die Verdampfung findet an den Tröpfchenoberflächen statt. Die Temperatur der Tropfen, deren Durchmesser im allgemein kleiner als 300 µm sind, liegt üblicherweise zwischen 40 und 50°C, wobei in der Lebensmitteltechnologie üblichen Heißlufteintrittstemperaturen 150 bis 200°C betragen (Kessler, 1996). Die Temperatur auf der Oberfläche der Partikel nähert sich der Kühlgrenztemperatur der Trocknungsluft an. Im trockenen Zustand nehmen dann die Produktteilchen maximal die Temperatur der Abluft an. Das Produkt wird innerhalb weniger Sekunden getrocknet.

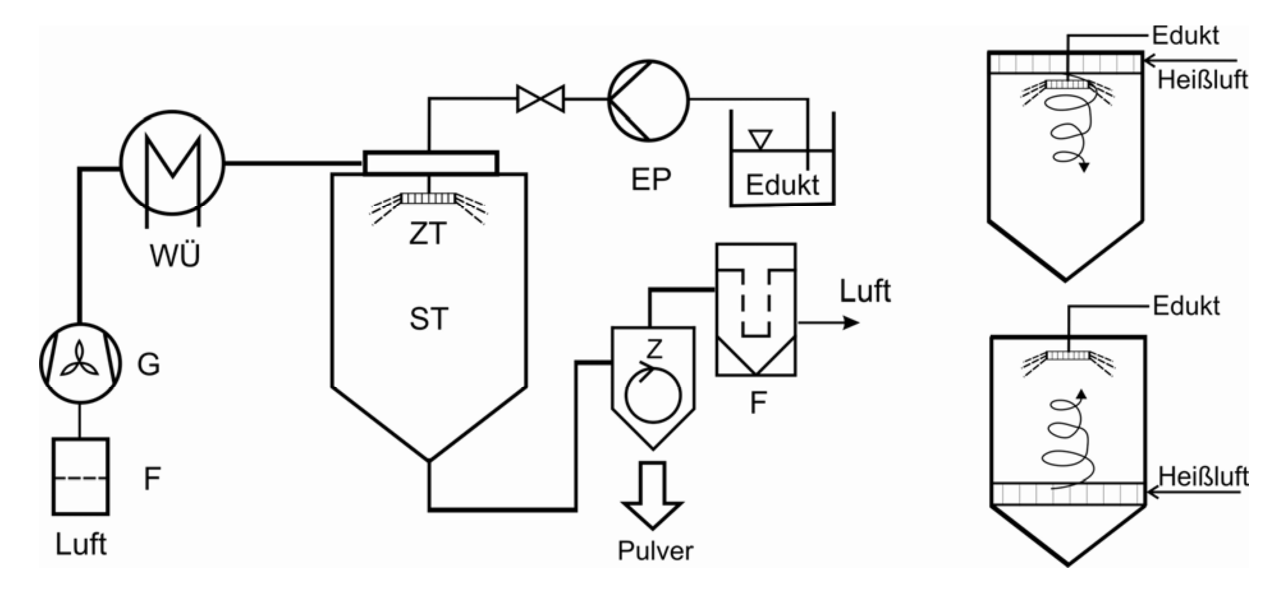


Abb. 2.1: Schematische Darstellung eines Sprühtrockners mit rotierender Scheibe als Zerstäubungseinheit (links); Möglichkeiten der Strömung (rechts): Gleichstrom (oben), Gegenstrom (unten)

Die Verdampfung geschieht in zwei Phasen. Während der ersten Trocknungsphase findet die Verdampfung hauptsächlich an der Oberfläche des Tropfens/Partikels statt. Dabei ist die Trocknungsgeschwindigkeit konstant, solange an der Oberfläche des feuchten Partikels Sättigung herrscht. Wenn der Feuchtegehalt an der Oberfläche sinkt und die gesättigten Bedingungen nicht mehr beibehalten werden können, ist der sogenannte kritische Punkt erreicht. Es bildet sich eine trockene äußere Schicht um die Partikel. Jetzt hängt die Verdampfungsrate vom Diffusionswiderstand des Wassers in der trockenen Schicht ab. Die Dicke der trockenen Schicht wächst mit der Zeit und verursacht die Abnahme der Verdampfungsrate. Dieser Teil-Prozess wird als zweite Phase bezeichnet (Masters, 1991).

Es gibt zwei Verfahren, wie der Luftstrom in die Trockenkammer geführt werden kann: Das Gleichstromverfahren, bei dem die Heißluft in Richtung des Sprühstrahls strömt, und das Gegenstromverfahren, bei dem die Heißluft gegen die Sprühstrahlrichtung strömt (Abb. 2.1, rechts). Die Auswahl des Verfahrens hängt von den Eigenschaften und Empfindlichkeit des zu trocknenden Produkts und den späteren, erwünschten Eigenschaften ab. Durch die feine Verteilung der Tropfen wird die spezifische Oberfläche des Gutes vergrößert; dies ermöglicht dadurch eine sehr schnelle Trocknung unter kontrollierten Erwärmungsbedingungen, ohne die Substanz bzw. das Lebensmittel zu beschädigen. Diese Verdampfung entzieht viel Wärme, und erlaubt trotz der relativ heißen Trocknungsluft eine schonende Trocknung statt (Büchi, 2010).

Im weiteren Verlauf wird das Endprodukt in den Zyklon (Z) weitergeführt. Durch den Zyklonabscheider wird das Pulver von dem Luftstrom entfernt, separiert und gekühlt (Baltes, 2007).

Das Sprühtrocknen wird in verschiedenen Bereichen der Industrie angewandt, wie zum Beispiel in der Lebensmitteltechnik, Pharmaindustrie, Biotechnologie, Landwirtschaft, Kosmetikbranche oder neuerdings auch in der Nanotechnologie. Einige bekannte Konsumgüter sind Waschmittel, Keramikpulver, Düngemittel, Farbpigmente, Milchpulver, Molkenpulver, Babynahrung, Instantkaffee, verkapselte Lebensmittelinhaltsstoffe wie Aromen, Antioxidantien, usw.

Das Sprühtrocknungsverfahren wurde bereits im 19. Jahrhundert in der Industrie verwendet. Im Jahr 1850 wurde das Verfahren erstmals in der Milchindustrie eingeführt. Das erste Patent („Improvements in Drying and Concentrating Liquid Substances by Atomizing") wurde 1872 von Samuel Percy angemeldet. Im Jahr 1901 patentierte Stauff ein Sprühtrocknungsverfahren für Blut und Milch. Der Durchbruch jedoch gelang erst 1933 in den USA, als der Amerikaner Grey und der Däne Jensen einen neuartigen Düsenzerstäuber erfunden haben und diesen kommerziell vermarkten konnten. Der erste rotierende Zerstäuber wurde 1912 von dem Deutschen Kraus erfunden, aber erst 1933 durch den dänischen Ingenieur Nyrop patentiert (Zimontkowski, 2006). Im zweiten Weltkrieg wurden Lebensmittel, Kunststoffe und Waschmittel sprühgetrocknet (Masters, 1991). Auf dieser Basis folgten weitere Entwicklungen und führten dazu, dass die heute vorhandenen Anlagen technisch höchst ausgereifte Konstruktionen sind.

Einer der größten Vorteile der Sprühtrocknung liegt in dem kurzen Kontakt zwischen Sprühgut und heißer Trocknungsluft. Es handelt sich dabei um einen sehr raschen und trotzdem schonenden Prozess: „Dies ermöglicht auch die Trocknung von stark wärmeempfindlichen Stoffen, wie beispielsweise Proteinen, Lipiden, Impfstoffen, Vitaminen, Hormonen oder Mikroorganismen" (Büchi, 2010). Neben dem Trocknen kann auch mittels des Sprühtrocknungsverfahrens eine Partikelbeschichtung oder Verkapselung von flüssigen oder festen Stoffen in Polymeren erzielt werden. Heutzutage werden im Labormaßstab mit Hilfe dieses Verfahrens Produkte wie inhalierbare Pulvermedikamente gegen Asthma, Nanopartikel-Suspensionen für Brennstoffzellen, Naturprodukte für die traditionelle chinesische Medizin und funktionelle Lebensmittelzusätze (Nanofood) produziert. Mikroverkapselung und Maskierung von Düften und Aromastoffen sowie gezielte Freisetzung von Wirkstoffen aus bioabbaubaren Polymerpartikeln werden auch mittels Sprühtrocknung erstrebt (Büchi, 2010).

2.1.2 PGSS-Trocknungsverfahren

Das PGSS-Trocknungsverfahren (Particles from Gas Saturated Solutions) ist ein Hochdrucksprühverfahren, welches sich zur direkten Erzeugung von Pulvern aus Lösungen bei gleichzeitiger Lösungsmittelabtrennung und Pulverisierung eignet. Mit diesem Verfahren ist es möglich, eine schonende Trocknung und Pulverisierung von Substanzen zu erzielen. Substanzen wie Extrakt aus grünem Tee (Meterc, 2008) und schwarzem Tee wurden erfolgreich mit diesem Verfahren getrocknet.

Die zu pulverisierende Flüssigkeit (Edukt) wird beim PGSS-Trocknungsverfahren unter hohem Druck mit verdichtetem Kohlendioxid vermischt und diese Mischung anschließend über Düsen in einem Sprühturm entspannt. Dazu wird flüssiges Kohlendioxid mittels einer Dosierpumpe (PK) komprimiert (Abb. 2.2), in einem Wärmeübertrager (WÜ) erwärmt und zu einem statischen Mischer (SM) gefördert. Die zu pulverisierende Substanz wird mit einer weiteren Dosierpumpe (PE) ebenfalls zum statischen Mischer gefördert. Im statischen Mischer werden Gas und Flüssigkeit unter hohem Druck intensiv für kurze Zeit vermischt (Millisekunden bis Sekunden). Durch das Kohlendioxid werden Grenzflächenspannung und Viskosität der Substanz herabgesetzt, was eine besondere effektive Durchmischung begünstigt. Dabei wird das Gemisch durch das erwärmte Gas schnell auf die Vorexpansionstemperatur (Temperatur vor der Düse) erwärmt. Ein Teil des Gases löst sich in der Flüssigkeit und verringert damit deren Viskosität. Anschließend wird die Mischung schlagartig durch eine Einstoffdüse in einem bei Umgebungsdruck betriebenen Sprühturm (ST) adiabat entspannt. Bei der Entspannung tritt das Gas schlagartig in gasförmigem Zustand aus der flüssigen Phase aus. Durch die starke Volumenzunahme wird die Mischung in feine Tröpfchen zerrissen. Die Tröpfchen des Gemisches, die in der Düse gebildet wurden, werden durch das entweichende Kohlendioxid weiter zerteilt, so dass ein sehr feiner Tröpfchennebel entsteht. Gleichzeitig entweicht das Lösungsmittel dampfförmig. Bei der Entspannung kühlt sich das Kohlendioxid aufgrund des Joule-Thomson-Effektes bei Druckabsenkung stark ab. Aus diesem Grund herrschen im Sprühturm geringere Temperaturen als die eingestellte Vorexpansionstemperatur. Gleichzeitig entsteht eine vorteilhafte Inertgas-Atmosphäre, die Oxidationsprozesse in den feinen Flüssigkeitströpfchen ausschließt und somit eine sehr schonende Pulverisierung zulässt. Bei der PGSS-Trocknung wird mit einem Überschuss an Gas gegenüber der reinen Löslichkeit unter Gleichgewicht bei Vorexpansionsbedingungen gearbeitet. Der Quotient zwischen dem Massenstrom an Kohlendioxid und an zu pulverisierender Flüssigkeit wird als spezifische Gasmenge (SGM) bezeichnet. Werden die Versuchsparameter, Druck vor Expansion (Vorexpansionsdruck, p_v), Temperatur vor der Düse (Vorexpansionstemperatur, T_v) und spezifische Gasmenge (SGM), passend gewählt, liegt der Zustandspunkt der Gasatmosphäre im Sprühturm nach der Expansion im

einphasigen Bereich oberhalb der Taupunkttemperatur des Gemisches aus Lösungsmittel und Gas. Zu geringer CO_2-Menge führt zu Taupunkt-Unterschreitung und unvollständiger Trocknung. Lösungsmittel und Gas können mit Hilfe eines Gebläses (G) einphasig aus dem Sprühturm über einen Zyklon abgezogen werden. Gleichzeitig wird im Sprühturm und im Zyklon ein lösungsmittelarmes Pulver abgeschieden.

Ein vereinfachtes Fließbild des Verfahrens ist in der Abb. 2.2 zu sehen. Die Abb. 2.3 zeigt ein T-x,y-Diagramm von Kohlendioxid mit einem Lösungsmittel bei Umgebungsdruck abgebildet. Der Arbeitsbereich des Verfahrens liegt oberhalb der Taulinie und ist hellgrau hinterlegt.

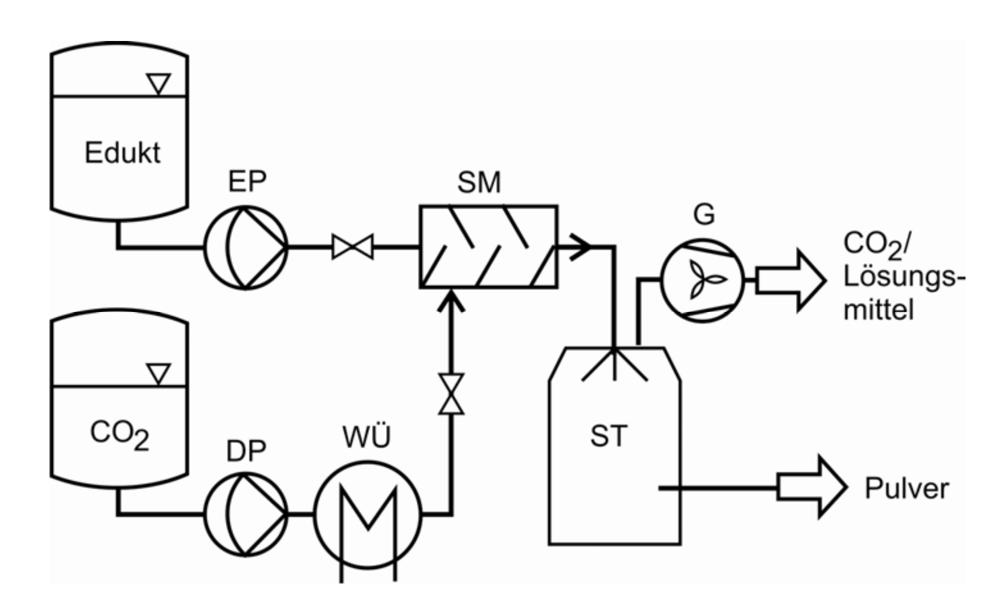


Abb. 2.2: Vereinfachtes Fließbild des PGSS-Verfahrens nach Kilzer (2003)

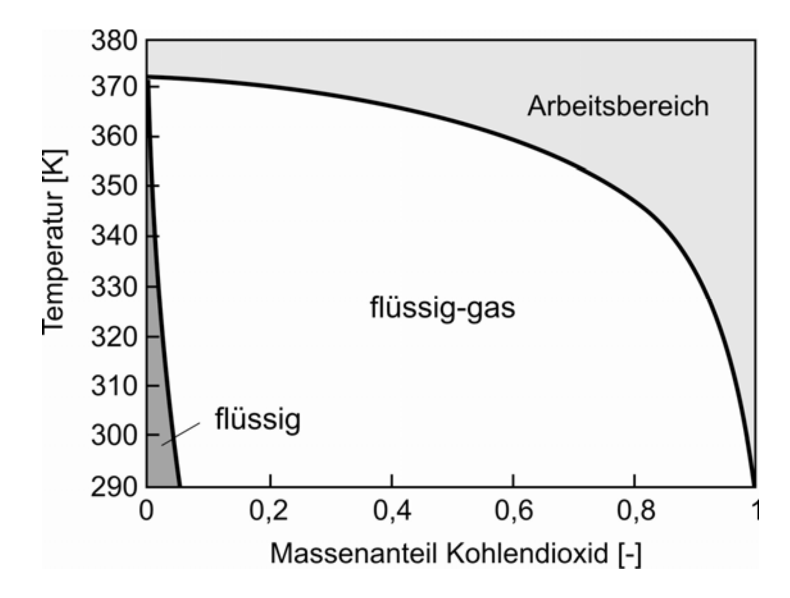


Abb. 2.3: T-x,y-Diagramm von Kohlendioxid und Wasser

Die Trocknung des Gutes mittels des PGSS-Trocknungsverfahrens erfolgt in drei Schritten. Einen Teil der Feuchte nimmt die überkritische CO_2-Phase bereits im statischen Mischer auf. Ein weiterer Teil entweicht zusammen mit gelöstem CO_2 aus dem Gut bei der schnellen Entspannung in der Düse und der Rest wird von den Partikeln durch Verdampfung an die Sprühturmatmosphäre abgegeben.

2.2 Bräunungsreaktionen

Bei der Trocknung von Malzextrakt mittels der zwei genannten Trocknungsverfahren (Abschnitt 2.1) wird der Malzextrakt erhitzt. Dabei wird die Farbe des Malzextraktes dunkler bzw. bräunlich. Der Begriff „Bräunung" bezieht sich in der Lebensmittelchemie auf unterschiedliche Prozesse, die in zwei Gruppen aufgeteilt werden können: die enzymatische und die nicht enzymatische Bräunung (Abb. 2.4).

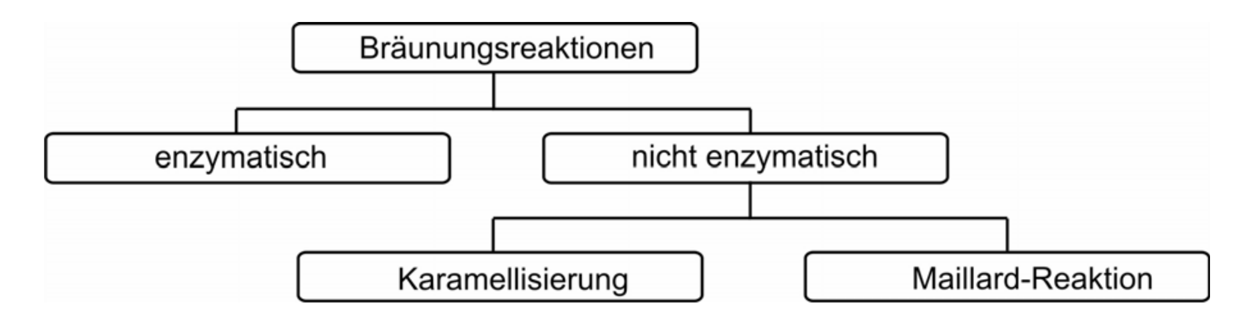


Abb. 2.4: Bräunungsmechanismen in der Lebensmittelchemie

Eine Gruppe der Bräunungsreaktionen ist auf Enzyme wie Polyphenoloxidasen zurückzuführen, die in Gegenwart von Sauerstoff Diphenole zu braunen Chinonen umsetzen (Oxidation). Solche Reaktionen sind bei der Bräunung von frisch-geschälten Äpfeln, Bananen, Birnen, Kartoffeln oder Salat festzustellen und in diesem Fall unerwünscht. Im Gegensatz dazu ist die enzymatische Bräunung z.B. bei der Fermentation von grünem zu schwarzem Tee und Kakao erwünscht, wo die dunkle Farbe und der Geschmack durch die Oxidation der ursprünglich enthaltenen Catechine entstehen. Während der enzymatische Bräunung werden keine oder nur wenige Geruchskomponenten gebildet (Fennema, 1993).

Bräunungsreaktionen ohne Mitwirkung von Enzymen sind die Karamellisierung und die Maillard-Reaktion. In beiden Reaktionen laufen unterschiedliche chemische Prozesse ab.

Die Bräunung von Malzextrakt entsteht unterhalb von ca. 160°C hauptsächlich durch die Maillard-Reaktion. Um die Reaktionen bei der Bräunung des Malzextraktes zu verstehen, werden im Folgenden deren Mechanismen und Reaktionsvariablen dargestellt. Ein kurzer Überblick über die Karamellisierung wird ebenfalls gegeben.

2.2.1 Maillard-Reaktion

Die Maillard-Reaktion wurde 1912 vom algero-französischen Chemiker Louis Camille Maillard durch das Erhitzen eines Gemisches von D-Glucose (Zucker) und Glycin (Aminosäure) gefunden. Während des Verlaufes dieser Reaktion wird Kohlendioxid abgespalten und es bildet sich ein brauner Niederschlag. Derartige Braunfärbungen und die Freisetzung von charakteristischen Geschmacks- und Geruchsstoffen treten im Alltag beim Braten von Fleisch, Backen von Brot, Rösten von Kaffee, Brauen von Bier, bei der Herstellung von Trockenmilch oder Kartoffelpulver, usw. auf. Unter anderem ist die Maillard-Reaktion hier dafür verantwortlich. In einigen Fällen, wie bei der Röstung von Kaffee, entsteht der Geschmack durch eine Mischung aus Maillard- und Karamellisierungsreaktionen. Allerdings findet die Karamellisierung (siehe Abschnitt 2.2.2) bei Temperaturen über 110°C statt, während die Maillard-Reaktion schon bei Zimmertemperatur läuft (Diehl, 2000; Baltes, 2007).

Die Maillard-Reaktion bezeichnet eine Vielzahl von verschiedenartigen Reaktionen, die ein außerordentlich komplexes Gemisch von Verbindungen liefern. Es entstehen verschiedene Substanzen in sehr unterschiedlichen Mengen. Einige Substanzen treten in großer Menge (bis zu 30 %) auf, während die Konzentration anderer Substanzen im ppb-Bereich bzw. darunter liegen (Ledl, 1990).

Reaktionsablauf

Aufgrund der Komplexität und der Vielzahl an Reaktionen ist es nicht möglich, ein vollständiges Reaktionsschema darzustellen. Aus diesem Grund werden im Folgenden die Reaktionsabläufe der Maillard-Reaktion in vereinfachter Form beschrieben. Die Maillard-Reaktion besteht aus zwei Phasen. In der ersten Phase entstehen aus den Kohlenhydraten außerordentlich reaktive Zwischenstufen, die in der zweiten Phase zu unterschiedlichsten Folgereaktionen führen können.

Die Reaktion verläuft über mehrere Stufen und benötigt keine Enzyme sondern reduzierende Zucker und Aminosäuren, die in Gegenwart von Wasser miteinander reagieren. Reduzierende Zucker sind Kohlenhydrate wie Glucose, Fructose, Galactose, Maltose und Lactose, deren Moleküle in gelöster Form (offenkettige Form) eine freie Carbonylgruppe aufweisen. Die erste Stufe der ersten Phase der Maillard-Reaktion ist die Reaktion einer Carbonylgruppe der reduzierenden Zucker (wie Glucose) mit einer Aminogruppe aus Aminosäuren oder freien Aminogruppen von Proteinen oder Peptiden unter Bildung von Glycosylaminen (Aminozucker) (Abb. 2.5). In der Literatur wird diese Phase als „Kondensation“ bezeichnet, da hierbei Wasser abgespalten wird.

Abb. 2.5: Erste Stufe der Maillard-Reaktion zwischen Glucose und einer Aminosäure (RNH_2), Bildung des Glucosylamins (Angrick, 1980).

In der Lebensmittelchemie gibt es mehr als 5 verschiedene Zucker und über 20 reaktive Aminosäuren. Alleine im ersten Schritt der Maillard-Reaktion können sich theoretisch über 100 verschiedene Produkte bilden. Je größer der Zucker ist, desto langsamer reagiert dieser mit den Aminosäuren. Beispielsweise reagiert Fructose fünfmal schneller als Glucose. Hier ist wichtig zu erwähnen, dass Zucker in verschiedenen Formen auftreten. Diese unterscheiden sich in der Position der Carbonylgruppe an der Kohlenstoffkette. Wenn die Carbonylgruppe an einem nicht endständigen Kohlenstoffatom der Kohlenstoffkette sitzt, ist der Zucker eine Ketose; und wenn die Carbonylgruppe in endständiger Position ist, ist es eine Aldose. Eine Hemmung im ersten Schritt der Maillard-Reaktion ist durch Zusatz von Schwefeldioxid oder Sulfiden möglich. Diese Komponenten reagieren mit der Carbonylgruppe des Zuckers und dadurch wird die Reaktion mit der Aminosäure verhindert.

Die ersten Zwischenprodukte der Maillard-Reaktion, die Glycosylamine, sind instabile Substanzen, die sich durch die Amadori- bzw. Heyns-Umlagerung in eine stabile α-Amino-carbonyl-Verbindung umwandeln. Für diese Umlagerung ist ein pH-Wert zwischen 4 und 7 von Vorteil. Nach diesem Prinzip werden Aldosylamine (Glycosylamin aus einer Aldose) in 1-Amino-1-desoxy-ketosen durch die Amadori Umlagerung stabilisiert. Ketosylamine (Glycosylamin aus einer Ketose) werden durch die sogenannte Heyns-Umlagerung in 2-Amino-2-desoxy-aldosen umgewandelt (Abb. 2.6). Die Amadori-Umlagerung ist irreversibel während die Heyns-Umlagerung reversibel ist.

Amadori-Umlagerung Heyns-Umlagerung

Abb. 2.6: Amadori Umlagerung (links), Heyns-Umlagerung (rechts) (Angrick, 1980)

Die durch die Umlagerung entstandenen Amadori Produkte sind relativ stabil und können in gelagerten und erhitzten Lebensmitteln nachgewiesen werden. Die Amadori-Produkte werden auf zwei verschiedenen Wegen abgebaut (Abb. 2.8): die 1,2-Enolisierung im schwach sauren bis neutralen pH-Bereich oder die 2,3-Enolisierung bei neutralen bis basischen pH-Werten (Büttner, 1997; Fennema, 1993). Somit werden die Umlagerungsprodukte in α-Dicarbonylverbindungen überführt. Die Umlagerungsprodukte stellen sekundäre Aminoverbindungen dar, welche erneut mit einem Zuckermolekül unter Glycosylamin-Bildung und anschließender Umlagerung reagieren können. Auf diese Weise wird ein Zyklus aufgebaut, der im Endeffekt zu einer intramolekularen Redoxreaktion im Zuckermolekül führt und beliebige Mengen der isolierbaren α-Dicarbonylverbindung liefert, ohne dass die Aminokomponenten dabei verbraucht werden (Angrick, 1980).

Der letzte Schritt der ersten Phase der Maillard-Reaktion ist die Umwandlung der α-Dicarbonylverbindungen in verwandte reaktive Spezies. Die Variationsfähigkeiten der Dicarbonylverbindungen stellt einen der Hauptschlüssel zum Verständnis der Vielfalt von Maillard-Folgeprodukten dar. Die wichtigsten Umwandlungen sind Isomerisierungen, Dehydratisierungen, Redoxreaktionen und C-C-Spaltungen. Die entstandenen Verbindungen sind fast alle außerordentlich reaktiv und können sich spontan mit Aminokomponenten weiter umsetzen. Beide Wege führen zu sehr komplizierten und komplexen Mischungen, welche Aromastoffe wie Furfural und Hydroxymethylfurfural (HMF) bilden (Abb. 2.7). Furfural ist das Produkt der Reaktion einer Pentose (z.B. Fructose), während HMF das Produkt der Reaktion einer Hexose (z.B. Glucose) ist. Insgesamt geht aus der ersten Phase der Maillard-Reaktion eine ganze Palette reaktiver Di- und Tricarbonylverbindungen hervor.

Furfural 5-Hydroxymethylfurfural

Abb. 2.7: Furfural und Hydroxymethylfurfural (HMF) Verbindungen

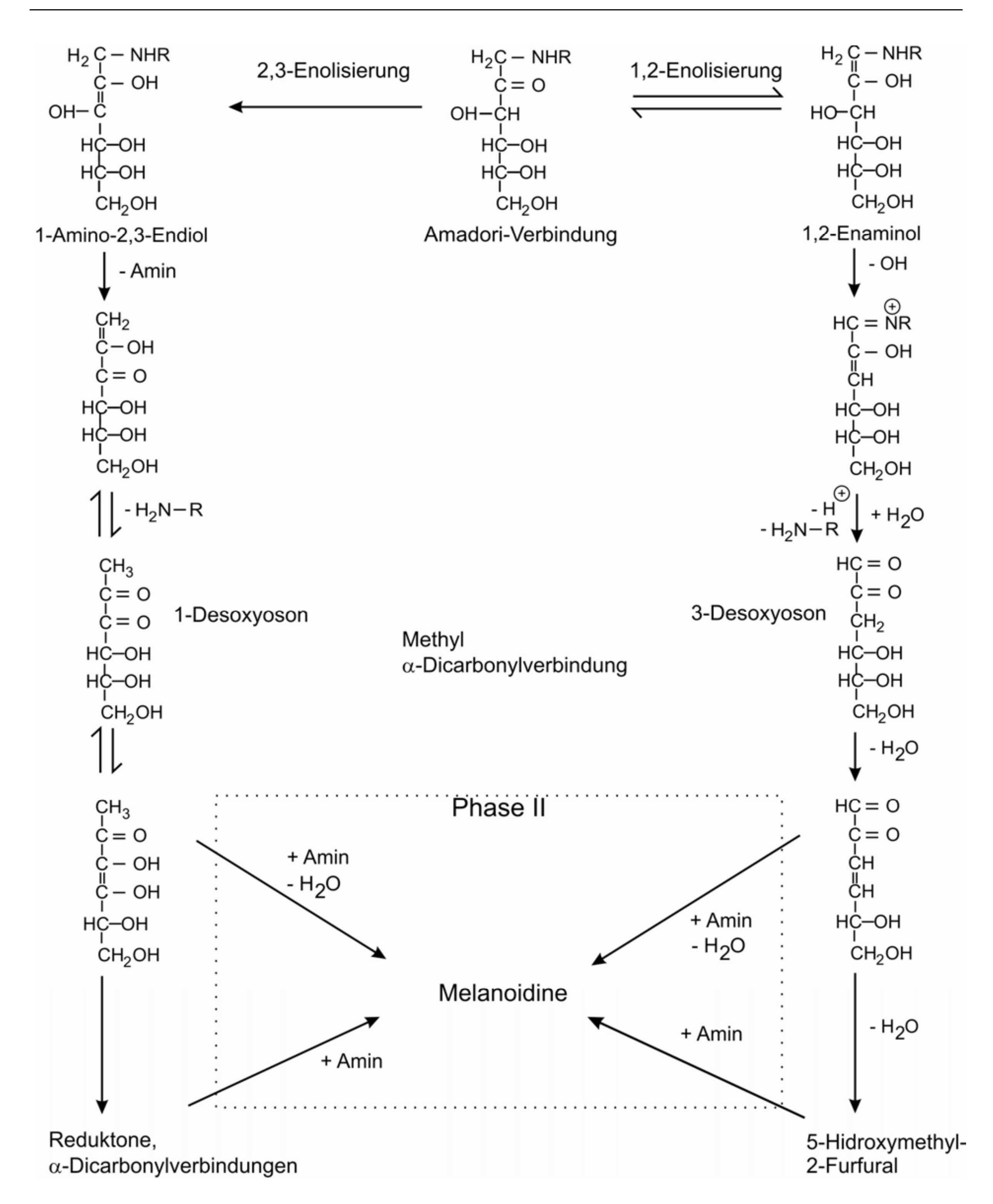


Abb. 2.8: Dekompositionswege der Amadori-Verbindungen, die zur Bildung der Melanoidinen führen, Fennema (1993)

Die Abb. 2.9 zeigt eine Zusammenfassung der Reaktionswege der Maillard-Reaktion. Wie bereits erwähnt sind dabei zwei Phasen zu erkennen. In der ersten Phase entstehen extrem reaktive Zwischenprodukte. Charakteristisch dabei ist die Einbeziehung von Aminosäuren oder anderen Aminoverbindungen. In der zweiten Phase treten Folgereaktionen der reaktiven Zwischenstufen aus der ersten Phase

auf. Es handelt sich dabei um Reaktionen wie den Strecker-Abbau und die Melanoidin-Bildung.

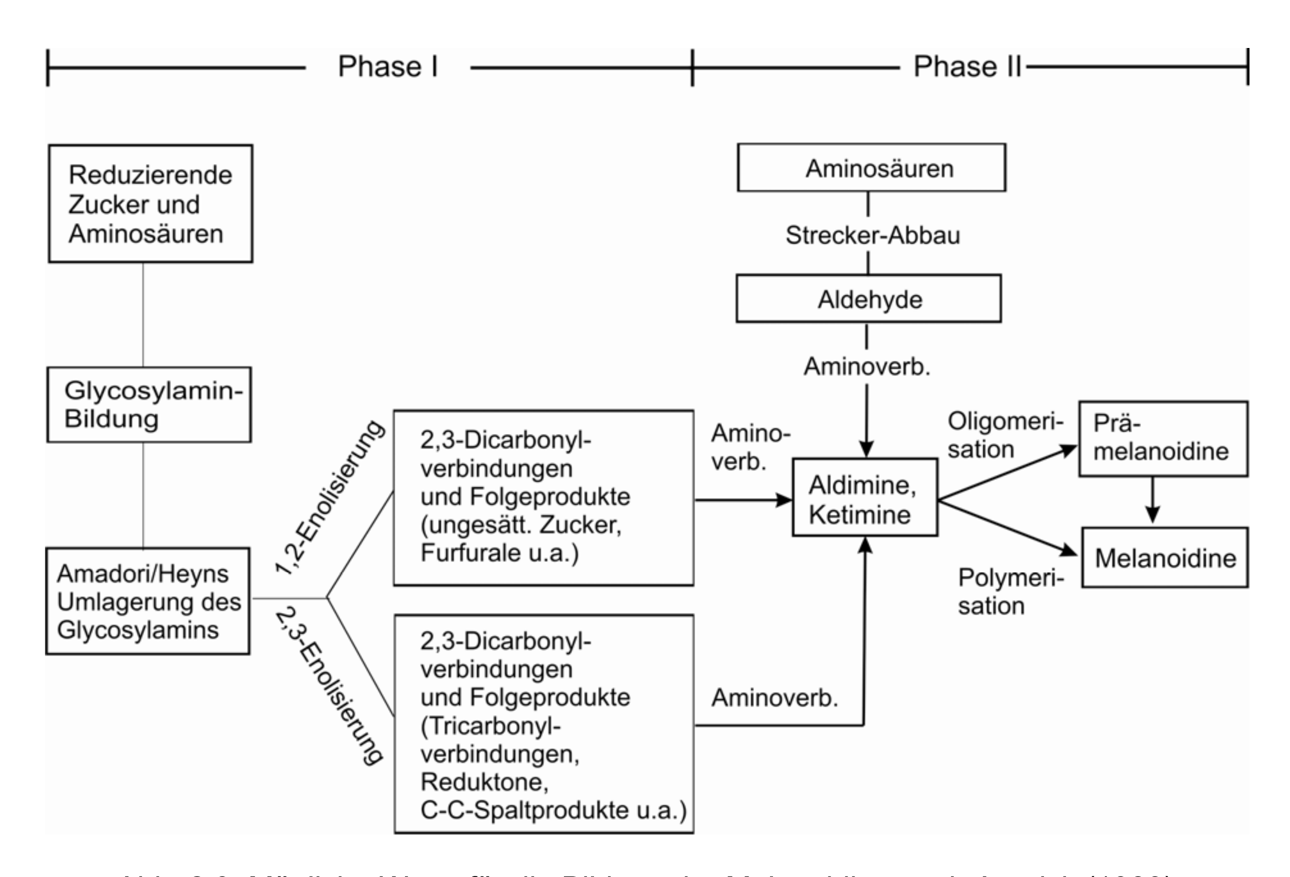


Abb. 2.9: Mögliche Wege für die Bildung der Melanoidine nach Angrick (1980)

Der Strecker Abbau spielt eine wichtige Rolle in der Maillard-Reaktion. Als Strecker-Abbau werden die Reaktionen zwischen α-Dicarbonylverbindungen und Aminosäuren bezeichnet. Dabei wird die Amino-Funktion unter Bildung von α-Aminoketonen auf die α-Dicarbonylverbindung übertragen, während zugleich aus der Aminosäure der um ein C-Atom ärmere Aldehyd entsteht (Abb. 2.10). Diese Aldehyde werden Strecker Aldehyde genannt. Dabei werden α-Aminocarbonyl-verbindungen gebildet. Die im Vergleich zu den Aminosäuren um ein C-Atom verkürzten Aldehyde besitzen in Abhängigkeit von der abgebauten Aminosäure ein erhebliches Aromapotential. Der Strecker-Abbau ist irreversibel, führt dadurch zum Verlust der Aminosäuren. Er erklärt bei der Maillard-Reaktion die beobachtete CO_2-Entwicklung. Die Reaktion läuft bei höheren Konzentrationen an freien Aminosäuren und unter drastischeren Reaktionsbedingungen z.B. bei höheren Temperaturen oder unter Druck ab (Belitz, 2008).

Abb. 2.10: Der Strecker Abbau von Aminosäuren durch α-Dicarbonylverbindungen (Angrick, 1980)

Die beim Strecker-Abbau gebildeten Produkte und die in der ersten Phase der Maillard-Reaktion entstandenen Carbonyl- und Hydroxycarbonyl-Verbindungen und die verschiedenen Aminosäuren stellen gemeinsam ein enormes synthetisches Potential dar. Als Folgereaktionen werden die Reaktionen zwischen den genannten Substanzen bezeichnet; diese reagieren miteinander und bilden heterocyclische Verbindungen, Aromastoffe, Ester, Säuren, Alkohole, Alkene, Alkane, Arene, Mercaptane, Furane, Furanone, Pyranone und unter anderem Reduktone. Die Maillard-Reaktion führt schließlich zu rotbraunen bis schwarzbraunen hochmolekularen Pigmenten (10000 bis 100000 Da), den sogenannten Melanoidinen. Diese Substanzen sind in Wasser und in Säuren unlöslich, aber in stark alkalischen Medien löslich. In den Vorstufen der Melanoidin-Bildung bilden sich wasserlösliche, niedermolekulare farbige Verbindungen, die Prämelanoidine. Über die Zusammensetzung und Struktur der Melanoidinen ist bisher noch wenig bekannt (Diehl, 2000). Abb. 2.11 stellt die postulierte Struktur eines auf Kohlenhydraten basierten Melanoidins nach Kroh (2008) dar, bei dem das 3-Desoxyoson der Maltose in einer Aldolkondensation miteinander reagiert und eine dreidimensionale Struktur des Melanoidins entsteht.

Abb. 2.11: Struktur des Melanoidins (Kroh, 2008)

Viele der oben genannten Verbindungen können auch bei der Zucker-Karamellisierung, allerdings unter sehr viel extremeren Bedingungen, entstehen (siehe Abschnitt 2.2.2).

Einfluss der Prozessparameter auf die Maillard-Reaktion

Die verschiedenen Prozess-Variablen wie Temperatur, pH-Wert, Feuchtigkeit, Reaktionszeit, Anwesenheit von Ionen, die Struktur der Zucker und die Konzentration der Reaktionspartner können die Maillard-Reaktion beeinflussen. Von zentraler Bedeutung für die Produktbildung sind Reaktionsdauer und Temperaturbereich. Als Faustregel gilt, dass sich der Umsatz mindestens verdoppelt, wenn die Temperatur um 10°C erhöht wird (Ledl, 1990).

Der Effekt des pH-Wertes auf die Maillard-Reaktion ist sehr wichtig. In Lösungen mit einem pH-Wert, der niedriger als 6 ist, tritt kaum eine Reaktion auf, weil in sauren Lösungen die Aminogruppe protoniert ist und dadurch die Bildung von Glycosylamine gehemmt wird. In einem pH-Bereich von 7,8 bis 9,2 läuft die Reaktion schneller ab (Fennema, 1993). Mori (2003) hat das System Maltose-Prolin erforscht und nachgewiesen, dass bei pH-Werten unter 4 fast keine flüchtigen Verbindungen entstehen (Ledl, 1990).

Bei Wasseraktivitäten (A_w-Wert) zwischen 0,6 und 0,9 wird die Reaktion begünstigt (Fennema, 1993). Doob (1942) beobachtete, dass die Bräunung von fettarmem Milchpulver bei A_w-Werten zwischen 0,6 und 0,8 ihr Maximum erreicht hatte. A_w-Werte niedriger als 0,6 schränken die Mobilität der Komponenten ein, A_w-Werte höher als 0,9 hemmen die Reaktion, da die Komponenten verdünnt sind (Abb. 2.12).

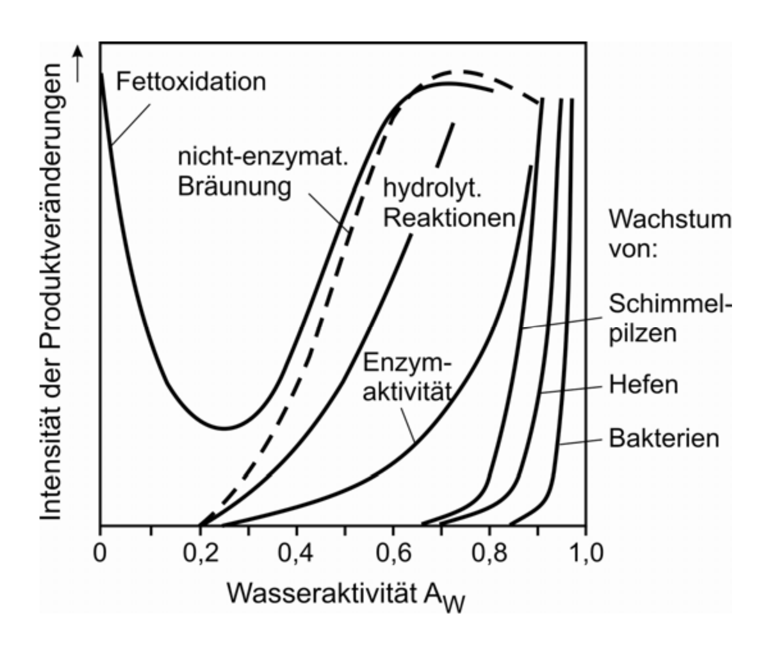


Abb. 2.12: Mechanismen in Lebensmitteln (Kessler, 1996)

Die Anwesenheit von Kupfer und Eisen begünstigt die Maillard-Reaktion. Fe(III) ist effektiver als Fe(II). Die Gegenwart von Natriumionen hat keinen Effekt (Fennema, 1993; Ledl, 1990). Eine Sauerstoffabhängigkeit kann nicht festgestellt werden (Kessler, 1996).

Eine Hemmung der Maillard-Reaktion bei höheren hydrostatischen Drücken zwischen 500 und 2000 bar wurde nach Tamaoka (1991) nachgewiesen. Hierbei muss man jedoch zwischen der ersten Phase der Kondensation und der zweiten Phase des Bräunungsprozesses unterscheiden. Der Einfluss hohen statischen Druckes ist in der zweiten Phase weitaus höher als in der ersten Phase. Aufgrund mangelnder Erkenntnisse im Ablauf der Maillard-Reaktion ist schwer zu erklären, was die Unterdrückung im Hinblick auf die Reaktionsmechanismen auslöst. Es ist jedoch zu beachten, dass die Diffusionsrate von instabilen freien Radikalen mit Elektronenresonanzspektrum durch hohen Druck reduziert wird (Okazaki, 2001). Nach den Studien von Tamaoka ist der Einfluss des Druckes so groß, dass der Farbwert (Maß für die Menge an braunfarbige Komponente) bei 5000 bar nur einem Dreißigstel des Farbwertes bei Normaldruck entspricht. Hill (1997) hat bewiesen, dass Hochdruckbehandlungen bei niedrigeren pH-Werten (zwischen 5,1 und 5,6) die Maillard-Reaktion hemmen und dass die Wirkung des Druckes bei pH-Werten zwischen 7,0 und 7,5 nur geringfügig ist. Bei Lösungen mit pH-Werten zwischen 8,0 und 10,1 ist die Maillard-Reaktion verbessert. Für die Lebensmittelverarbeitung kann dieser Druckeinfluss erwünscht oder unerwünscht sein, da sowohl die Farb- als auch die Geschmacksentwicklung gehemmt werden (Tamaoka, 1991).

Die Wirkung der Hochdruckbehandlungen mit überkritischem Kohlendioxid ($scCO_2$) auf die Maillard-Reaktion wird erst seit 2006 erforscht. Casal (2006) studierte das Modelsystem Lactose-Ovine-Caseinmacropeptide und Lactose-Betalactoglobulin bei 50°C und 300 bar in Gegenwart von $scCO_2$. Dabei stellte sich heraus, dass $scCO_2$ die Maillard-Reaktion nicht begünstigt. So kann das $scCO_2$ evtl. in vorteilhaft lysinreichen Lebensmitteln verwendet werden, da die essentiellen Aminosäuren nicht beschädigt werden und damit ihre biologische Verfügbarkeit behalten.

Xu (2009) untersuchte das Modelsystem Ribose-Cystein (Ausgangs-pH-Wert 5,6) bei Temperaturen zwischen 120-180°C und 200 bar in Gegenwart von überkritischem Kohlendioxid. Dabei stellte er fest, dass die mit Temperatur- und Druck behandelten Proben bei der UV/VIS Spektroskopie eine niedrigere Absorption (20 %) bei 420 nm als thermisch behandelte Proben aufwiesen. Außerdem ist die Bildung von flüchtigen Substanzen bei Verwendung von $scCO_2$ komplex. Viele flüchtige Komponenten wurden bei der genannten Untersuchung gehemmt, während fleischige Aromastoffe (Thiole und Disulfide) in größeren Mengen produziert wurden (Xu, 2009). Die Aromabildung des gleichen Modellsystems (Ribose-Cystein) bei 140°C und in

Abwesenheit von $scCO_2$ und scN_2 wurde bei Xu (2010) untersucht. Die Konzentration an 3-Methyl-1,2-dithian-4-one ist mit Erhöhung des Druckes (mittels $scCO_2$) gestiegen und deren Konzentrationen waren bei Verwendung von $scCO_2$ höher als bei Verwendung von scN_2. Die Bildung von Thiolen, Disulfiden und formyl-substituierte Thiophene wurde bei Verwendung von $scCO_2$ begünstigt. Xu (2010) vermutet, dass die reversibel Absenkung des pH-Wertes durch Einlösung von CO_2 zu einer Katalyse der 2,3-Enolisierung führt. Dadurch werden niedrigere Menge an braunen Substanzen aber höhere Mengen an hoch aromatischen fleischigen Substanzen produziert. Dies ist eine potenzielle Anwendung in der Herstellung von Aromastoffen.

Technologie-, Ernährungs- und Gesundheitsbedeutung der Maillard-Reaktion

Die Maillard-Reaktion wird in der Lebensmittelindustrie häufig angewand um charakteristische Koch-, Back-, und Röstaromen herzustellen. Allein beim Kaffee sind ca. 1000 und im Fleisch ca. 600 Aromakomponenten nachgewiesen worden (Angrick, 1980). Auch der bittere Geschmack von Bier und Brotkrusten ist auf eine Maillard-Reaktion zurückzuführen.

Dennoch ist bei der Maillard-Reaktion eine Nährwertminderung zu berücksichtigen, die durch die Blockierung von Proteinen zu unverdaulichen Verbindungen sowie dem Abbau von freien Aminosäuren durch den Strecker-Abbau entstehen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass während der Maillard-Reaktion essentielle Aminosäuren wie Lysin reagieren können und damit ihre biologische Verfügbarkeit verlieren. Beim Trocknen, Rösten oder Bräunen ist mit erheblichen Aminosäure-Verlusten zu rechnen. Dies gilt in besonderem Maße für die Hitzesterilisierung von Milch und anderer Lebensmitteln. Schon bei der Lagerung von Trockenei, Trockenmilch, Sojamehl oder Fischmehl kann durch die Maillard-Reaktion ein Verlust von bis zu 20 % an Aminosäuren eintreten (Angrick, 1980).

Die starke antioxidative und antimutagene Wirkung, der während der Maillard-Reaktion gebildeten Melanoidine wurde von zahlreichen Autoren nachgewiesen (Lee, 1998; Manzocco, 2001). Baltes (2000) führt eine antioxidative und bakterizide Wirkung auf die Melanoidine zurück. So schützt beispielsweise die braune Brotkruste das Brot weitgehend vor Schimmelbefall. Melanoidine enthalten wahrscheinlich Stickstoff-Radikale.

Manzocco (2001) erwähnt in seiner Veröffentlichung, die durch zahlreiche Autoren bewiesene Existenz einer positiven Korrelation (linear oder etwas komplexer) zwischen der Bräunung (Farbänderung) und der antioxidativen Kapazität der MRPs (Maillard Reaction Products). Die thermische Behandlung sorgt dafür, dass die gebildeten antioxidativen Komponenten (wie Polyphenole) oxidiert werden können.

Die Beobachtungen von Manzocco zeigen, dass die teilweise oxidierten Polyphenole eine höhere antioxidative Kapazität als die nicht oxidierten Phenole aufweisen.

Unter den zahlreichen Maillardprodukten befinden sich auch unerwünschte Substanzen. Sugimura (1985) hat mutagene und carcinogene Komponente beim Kochen von Fleisch und Fisch nachgewiesen. Ledl (1990) erwähnt die mutagene und zum Teil cancerogene Wirkung der Nitrosamine. In Kartoffel- und Getreideprodukten wurde die Bildung von Acrylamid aus der Aminosäure Asparagin gefunden. Von besonderem Interesse ist die gebildete Menge an Hydroxymethylfurfural (HMF) und deren biologische Wirksamkeit. HMF hat sich nicht nur in mehreren in vivo Systemen als mutagen erwiesen, sondern stellte sich auch unter in vivo Bedingungen als Tumorinitiator und -promotor im Dickdarm von Ratten und Mäusen heraus. Die gentoxische Wirkung kommt nicht von HMF selbst, sondern ist auf das im Tierkörper entstandenen 5-Sulfooxymethylfurfural zurückzuführen (Diehl, 2000).

Die erwähnten mutagenen Wirkungen wurden bei der Prüfung von isolierten Produkten wie dem HMF beobachtet. Wurde dagegen der Gesamtkomplex der aus Zuckern und Aminosäuren entstandenen Maillardprodukte eingesetzt, fand man entweder keine oder eine viel schwächere mutagene Wirkung, als nach dem Gehalt an HMF und anderen Mutagenen zu erwarten war. Ursache dafür sind antimutagen wirksame Substanzen, die bei der Bräunungsreaktion ebenfalls entstehen. Dabei handelt es sich vermutlich vor allem um die antioxidativen Reduktone, die in der Bierbrauerei seit langem als stabilisierend wirkende Maillardprodukte bekannt sind. “Nach dem heutigen Stand des Wissens überwiegt in der klassischen Maillard-Reaktion in erhitzten Lebensmitteln die antioxidative und antimutagene Wirkung. In der Gesamtbeurteilung müssen daher die klassischen Maillard-Produkte durchaus positiv beurteilt werden“ [dritter schweizerische Ernährungsbericht] (Diehl, 2000).

In der Lebensmittelchemie ist man bestrebt, die Maillard-Reaktion so ablaufen zu lassen, dass die Bildung von toxischen Produkten und die Minderung essentieller Bestandteile unterdrückt wird, während erwünschte Substanzen in gewünschten Umfang entstehen (Ledl, 1990).

Bestimmung der Produkte der Maillard-Reaktion

Nach Fennema (1993) bildet sich in der ersten Phase der Maillard-Reaktion eine Lösung mit hoher reduzierender Wirkung, die weder im sichtbaren Bereich noch im UV Bereich Strahlung absorbiert. Wenn die Reaktion abläuft, zeigt sich die Absorption im Nah-UV Bereich (200 bis 380 nm). Lerici (1990) berichtet, dass die ersten farblosen Komponenten, die sich während der Maillard-Reaktion bilden, eine Absorption zwischen 285 und 300 nm zeigen mit einem Maximum bei 294 nm.

In der zweiten Phase der Maillard-Reaktion bilden sich gelb- bis braunfarbige Komponenten, die ein Absorptionsmaximum bei 420 nm aufweisen. Oft wird der Bräunungsgrad durch über die Lichtabsorption bei 420 nm bestimmt (Fennema, 1993; Xu, 2010; Tamaoka, 1991).

Andere Methode wie die chromatografische Trennung, die Bestimmung der Menge an produziertem Kohlendioxid und die Analyse UV bzw. IR-Spektra werden auch für die Bestimmung der Produkte der Maillard-Reaktion verwendet.

Die flüchtigen Substanzen, die sich während der Maillard-Reaktion bilden, können mittels einer gekoppelten Headspace-Festphasenmikroextraktion / Gaschromatographie / Massen-Spektrometrie (HS-SPME/GC/MS) Methode identifiziert und quantifiziert werden.

2.2.2 Karamellisierung

Die direkte Erhitzung von Kohlenhydraten, insbesondere Mono- und Disacchariden, führt zu einem Komplex aus Reaktionen, der als Karamellisierung bezeichnet wird. Oft wird die Karamellisierung als Oxidation und Pyrolyse von Zucker bezeichnet, die zur Entstehung einer Vielzahl von Verbindungen führen (Fennema, 1993). Nach Belitz (2008) versteht man unter Karamellisierung die Entwicklung eines charakteristischen Aromas (Karamellgeruch, -geschmack) beim Erhitzen von Zuckern oberhalb ihres Schmelzpunktes. Dieser Prozess wird durch die Bildung honiggelber, später dunkelbrauner Substanzen begleitet.

Die Karamellisierung erfolgt bei höheren Temperaturen (> 120°C) als die Maillard-Reaktion (Kroh, 1994). Dieser Prozess beginnt mit dem Schmelzen von Zucker (z.B. Saccharose) und führt bis zum Sieden des Zuckers (Schaumbildung). Dabei wird Saccharose in Glucose und Fructose gespaltet. Anschließend finden Kondensationsschritte statt, bei denen die Einzelzucker Wasser verlieren und miteinander reagieren (z.B. Difructose-anhydride). Danach findet eine Isomerisierung von Aldosen zu Ketosen statt, gefolgt von Dehydratisierungsschritten. Die letzten Reaktionen sind die Fragmentierung (Geruchsproduktion) und Polymerisierung (Farbentwicklung) (U-Wageningen, 2010).

Die Karamellisierung tritt je nach Zuckerart zwischen 110 °C (z.B. Fructose) und 180°C (z.B. Maltose) ein. Die Karamellisierung beginnt bei Saccharose (Kristallzucker), Glucose und Galactose bei 160°C. Diese Reaktion kann durch die Gegenwart von Säuren und Ammonium-Salzen begünstigt werden. In der Lebensmittelindustrie wird Karamell häufig bei Verwendung von Ammoniumbisulfid oder andere Ammoniumverbildungen als Katalysator hergestellt (Fennema, 1993). Nach Kroh (1994) kann die Reaktion in saurem wie basischem Milieu stattfinden

(9 < pH < 3), verläuft allerdings nach Fennema (1993) unter basischen Bedingungen (pH > 8) schneller. Die Reaktion braucht weder Sauerstoff noch Stickstoff.

Während des Karamellisierens werden zahlreiche Aromakomponenten (ungesättigte cyclische Molekülen) sowie polymerisiertes Karamell produziert. Als Aromakomponenten sind Diacetyl, Furan-Derivate wie Hydroxymethylfurfural (HMF) und Hydroxyacetylfuran (HAF), Furanone wie Hydroxy-Dimethyl-Furanone (HDF), Dihydroxy-Dimethyl-Furanone (DDF), Pyranone wie Maltol aus Disacchariden und Hydroxy-Maltol aus Monosacchariden zu nennen (Kroh,1994). Das polymerisierte Karamell besitzt ein hohes Molekulargewicht und hat vermutlich als Präkursor Osulosen (meistens „Keto-“ oder „Oxozucker“ genannt) wie 3-desoxyhexosulosen (Kroh, 1994). Die Polymere werden oft als Farbstoff in Lebensmittelprodukten wie Cola-Getränken, Sojasoße und Speiseeis eingesetzt und mit der Kennzeichnung E150 bezeichnet (U-Wageningen, 2010).

3 Eingesetzte Substanzen

Die wichtigsten eingesetzten Substanzen, die in dieser Arbeit verwendet wurden, sind: Kohlendioxid, Malzextrakt, Wasser und Stickstoff. Deionisiertes Wasser wurde gelegentlich zur Verdünnung des Malzextraktes eingesetzt. Kohlendioxid wurde als Prozesshilfsmittel für die Herstellung des Malzextraktpulvers mittels des PGSS-Trocknungsverfahrens benutzt. Dieses Gas ist ein reines Pulverisierungshilfsmittel, das weder mit dem Malzextrakt während des Prozesses reagiert, noch im Endprodukt zu finden ist. Stickstoff wird als verdichtetes Gas zur Druckerhöhung dort verwendet, wo geringe Löslichkeit ohne Dissoziation gewünscht ist; dient als reines Druckmedium für einige Versuche.

3.1 Malzextrakt

3.1.1 Eigenschaften und Herstellung

Malzextrakt ist ein wässriger Auszug aus dem gemälzten Getreide, typischerweise Gerste, Weizen oder Roggen. Der Herstellungsprozess durchläuft verschiedene Stufen (Abb. 3.1) und schließt mit einer Vakuumverdampfung ab, bei der das Wasser aus der Lösung entfernt wird, bis der gewünschte Trockenmassenanteil erreicht ist. Der Trockenmassenanteil kann bis zu 90 Gew.-% betragen. Bei den handelsüblichen Trockenmasseanteilen von 60 bis 80 Gew.-%, weisen die Produkte eine hohe Viskosität auf.

Der in der vorliegenden Arbeit untersuchte Malzextrakt wurde aus Gerste gewonnen. Diese wird zuerst gesäubert und geschält und danach bis zu zwei Tage unter Wasser gesetzt. Dadurch steigt der Wassergehalt des Getreides an, und die Keimruhe, das heißt, der Punkt, ab dem das Korn keimt, wird überwunden. Im Anschluss wird das Zwischenprodukt „Spitzmalz“ in Keimkästen gebracht und eine Woche lang stetig befeuchtet, belüftet und gewendet, um eine gleichmäßige Keimung zu gewährleisten. Das Produkt, das „Grünmalz“, wird beim „Darren“ getrocknet, um ihn lagerfähig zu machen. Der Zweck des beschriebenen Prozesses, der sogenannten Mälzung, ist es, durch das keimen Enzyme zu bilden, die später für den Abbau von Stärke und Eiweiß benötigt werden. Es entstehen außerdem Spaltprodukte der Stärke, wie Disaccharide und Maltose (Oschmann, 2010).

Für die Weiterverarbeitung zu Malzextrakt wird das Malz zuerst geschrotet und anschließend in Wasser gegeben. Die resultierende Maische wird bei Temperaturen zwischen 50°C und 80°C leicht erhitzt und ziehen gelassen. Im Anschluss werden unlösliche Stoffe (Treber) abgefiltert und als Produkt bleibt die Würze übrig. Sie wird im Anschluss für eine Stunde gekocht und anschließend werden die Proteine und koagulierten Stoffe in einem „Whirlpool“ abgetrennt. Im letzten Schritt wird das

Wasser schonend im Vakuum ausgedampft. Der so erhaltene zähflüssige Malzextrakt besitzt nahezu keine Enzymaktivität mehr und ist wegen des geringen Wasseranteils gut lagerbar (Richter, 2008).

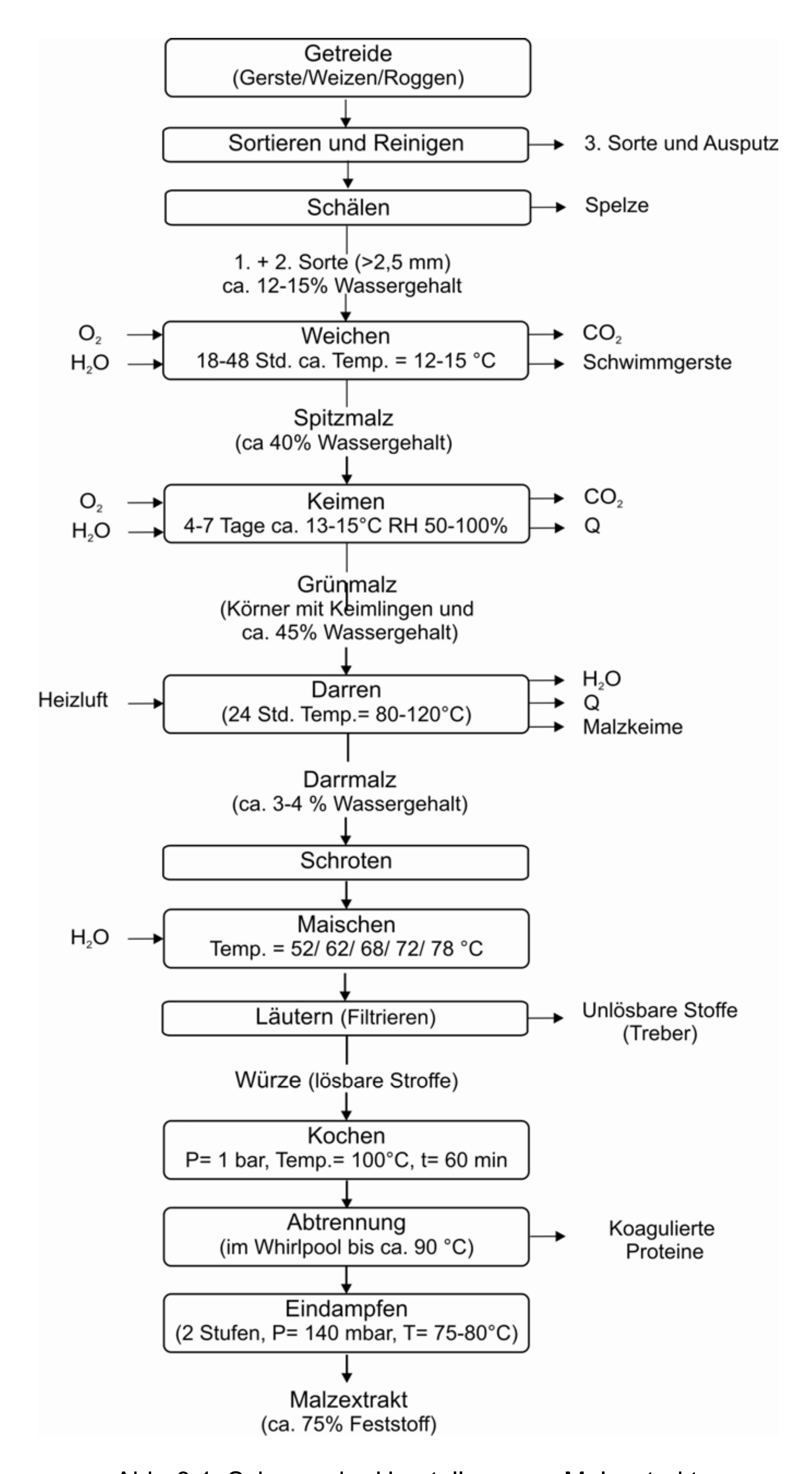


Abb. 3.1: Schema der Herstellung von Malzextrakt

In Brauereien wird Würze im Allgemeinen als Anteil an nichtflüchtigen, im Brauwasser gelösten Stoffen bezeichnet, besser bekannt als Stammwürze. Sie bezieht auch den gelösten Hopfen mit ein und besteht hauptsächlich aus Malzzucker, Vitaminen, Eiweiß, Aminosäuren, Mineralien, Hopfenanteilen und Aromastoffen. Sie dient als Grundlage für den Brauprozess und für die Berechnung des Alkoholgehaltes im Bier und ist somit vergleichbar mit dem Most in der Weinherstellung. Im Allgemeinen wird der Gehalt an Stammwürze in Grad Plato (°P) angegeben. Dabei entspricht das spezifische Gewicht einer Stammwürze mit einem Grad Plato dem spezifischen Gewicht einer wässrigen Lösung mit einem Gewichtsprozent an Saccharose (Abschnitt 4.2.2).

Für die Versuche wurde bayerischer Pilsner Malzextrakt der Firma Weyermann® verwendet (Charge vom 25.10.2007). Das Produkt eignet sich, wie der Name sagt, besonders gut zur Herstellung von bayerischem Pils. Es wird aus Pilsener Braumalz hergestellt. Es besitzt eine goldbraune Farbe, ein fein-süßes Malzaroma und hohe Viskosität (Weyermann, 2010). Seine äußere Erscheinung und Konsistenz sind mit Blütenhonig vergleichbar. Die wichtigsten Qualitätsmerkmale, die der Hersteller angibt, sind in der Tab. 3.1 angegeben. Die durchschnittliche Zusammensetzung des frischen verwendeten Malzextraktes wurde untersucht und in der Tab. 3.1 aufgelistet. Der Wasseranteil wurde nach der Karl Fischer Titration, der Proteinanteil nach Kjeldahl und das Zuckerspektrum mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) bestimmt.

Wie der Tab. 3.1 zu entnehmen ist, hat Maltose den höchsten Mengenanteil an den Zuckerarten im Malzextrakt. Aus diesem Grund wird Maltose als Zucker des Malzes bezeichnet. Sie entsteht bei der enzymatischen Spaltung von Stärke durch das Enzym Diastase während der Keimung (Abb. 3.1). In der Maltose sind zwei Glucose-Einheiten durch eine α-1,4-glykosidische Bindung miteinander verknüpft (Fennema, 1993). Maltose gehört zu der Gruppe der reduzierenden Disaccharide, da die Hydroxylgruppe (OH) am C1 Atom einer Glucose noch frei ist (rechts im Abb. 3.2).

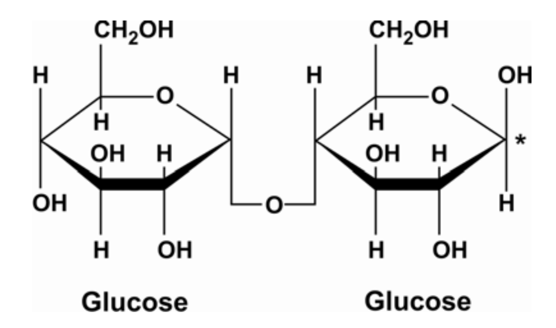


Abb. 3.2: Schematische Darstellung der Maltose. Die reduzierende Gruppe ist mit * gekennzeichnet

Tab. 3.1: Eigenschaften und Zusammensetzung des verwendeten Malzextraktes

Eigenschaften	Wert
Trockenmasseanteil [Gew.-%]	72 - 79 [2]
spezifisches Gewicht [g/ml]	1,35 [1,2] - 1,40 [2]
Brennwert [kJ/100 g]	1100 - 1200 [2]
Farbe [EBC] in 13°P Stammwürze	15 - 18 [2]
Farbe [EBC] in 13°P Stammwürze	23,6 ± 0,1 [1]
Viskosität bei 20°C [Pa·s]	5,8 ± 0,1 [1]
pH-Wert	5,1± 0,1 [1]
Zusammensetzung [1]	**[Gew.-%]**
Wasser	25,5 ± 0,3
Proteine	5,8 ± 0,5
Maltose	39,3 ± 0,5
Maltotriose	18 ± 0,5
Glucose	6,4 ± 0,5
Saccharose	1,9 ± 0,5
Fructose	1,6 ± 0,5
Salzen, Vitaminen	1,5 ± 0,3

[1] diese Arbeit (Januar 2008) [2] laut Hersteller

Der Anteil an Proteinen im Malzextrakt beträgt etwa 6 Gew.-%. Proteine sind lange Ketten von Aminosäuren, die über Peptidbindungen verknüpft sind, das heißt, die Carbonylverbindung der Aminosäure A verbindet sich mit der Aminogruppe der Aminosäure B. Aminosäuren bestehen aus einer Carbonylgruppe (COOH) und einer Aminogruppe (NH_2) und einem Rest. Aufgrund der Polarisation dieser Seitenkette (Rest) werden die 20 wichtigsten Aminosäuren unterschieden. Davon werden 10 als essentielle Aminosäuren betrachtet (8 für Erwachsene und 10 für Heranwachsende), weil der menschliche Organismus sie nicht selber produzieren kann. Die essentiellen Aminosäuren des Menschen sind Valin, Leucin, Isoleucin, Threonin, Methionin, Phenylalanin, Tryptophan, Lysin, Hystidin und Arginin. Im Malz wurden die 10 essentiellen Aminosäuren nach Wittmann (1989) nachgewiesen. Diese allerdings liegen in niedrigeren Mengen von 35 bis 75 mg / 100 g vor. Die wichtigste Aminosäure im Malz ist Prolin mit 273 mg / 100 g. Aus dieser lassen sich zahlreiche Aromastoffe gewinnen, die typisch für Getreideprodukte sind (Ledl, 1991). Bei der Herstellung von Malz, dem sogenannten Mälzen, werden die ersten Amadori-Verbindungen beim Darren gebildet. Die Konzentration dieser ist unter anderem von der Art des Malzes bzw. der Art des Darrens abhängig. Im Anhang in der Tab. 9.1 sind die Aminosäuren sowie Amadori-Verbindungen aufgelistet, die nach Wittmann (1986) analytisch identifiziert wurden.

3.1.2 Anwendungsgebiete

Da die Herstellung von Malzextrakten ohne Zusatzstoffe erfolgt, sind diese als reine Lebensmittel zu betrachten. Sie sind damit deklarationsfrei und somit bevorzugter Ersatz für Zuckercouleur bzw. Zuckersirup. In der Lebensmittelindustrie nehmen Malzextrakte aufgrund ihrer färbenden und würzenden Eigenschaften einen festen Platz ein. Besonders hervorzuheben sind die Bereiche Backwaren, Instantsuppen, -saucen und Getränke. In der Backwarenindustrie wird eine weitere Eigenschaft der Malzextrakte genutzt. Malzeigene Zucker können die Bindung, das Backvolumen und die Krümelstruktur fördern. So kann z.B. die Backfeuchtigkeit erhöht werden, die zu einer weichen Backkrume und einer längeren Frischhaltung führt. In Instantprodukten wird die geschmackstabilisierende und färbende Wirkung sowie die Verbesserung der Vollmundigkeit genutzt. Die üblichen Einsatzmengen liegen in der Regel zwischen 0,5 und 5 % (Ireks-Arkady, 1991; Weissheimer, 1991; Sektkellerei Schloß Wachenheim, 2005 und Stamag, 2004). Khalil (2000) testete den Einfluss der Zugabe von 1 % Malzextrakt in Weizen-Cassava Backgemischen und stellte eine Verbesserung der α-Amylase Aktivität und der rheologischen Eigenschaften wie Knetstabilität fest.

3.2 Kohlendioxid

3.2.1 Eigenschaften und Herstellung

Das Wort „Kohlensäure“ ist eine Übersetzung des französischen Wortes „acide-carbonique“. Der Name stammt vom französischen Physiker Lavoisier. Er entdeckte 1780, dass dieses Gas aus einem Teil Kohlenstoff und zwei Teilen Sauerstoff (CO_2) besteht (Krinninger, 1996). Kohlendioxid (auch Kohlenstoffdioxid oder - in gelöster Form - Kohlensäure genannt) ist unter Atmosphärenbedingungen ein farbloses, geruchs- und geschmacksneutrales, nicht brennbares Gas.

Kohlendioxid zählt zu den wichtigsten Substanzen der belebten Natur und ist ein natürlicher Bestandteil der Luft, wo es in einer mittleren Konzentration von 0,038 Vol.-% vorkommt. Es wird durch die vollständige Oxidation von Kohlenstoff gebildet, beispielsweise als Abgas von Verbrennungsprozessen, als Produkt des menschlichen oder tierischen Stoffwechsels sowie als Produkt von Gärprozessen (in Brauereien entstehen auf jeden hl Bier 1,3 kg und auf jedes kg Alkohol 0,7 kg Kohlensäure). Bei der pflanzlichen Photosynthese wird es mit Wasser und unter Freisetzung von Sauerstoff zu Kohlenhydraten umgesetzt (Forst, 1993; Römpp, 2010).

Tab. 3.2: Wichtige Daten des Kohlendioxids

Eigenschaften	
Chemische Formel	CO_2 (Atombildung O=C=O)
Namen	Kohlendioxid Kohlenstoff(IV)-oxid Dioxidkohlenstoff
CAS – Nummer	124-38-9
Molekulargewicht	44,011 kg/kmol
Molares Normvolumen	22,263 m^3/kmol
kritischer Punkt	31,03°C bei 73,83 bar
kritische Dichte	466 kg/m^3
Tripelpunkt	-56,57 °C bei 5,18 bar,
Relative Dichte bei 15°C und 1 bar bezogen auf trockene Luft	1,528
Brandverhalten	Feuerlöschmittel
Farbe im Gaszustand	farblos
Geruch	geruchlos
Geschmack	neutral
MAK-Wert /AGW-Wert (maximale Arbeitskonzentration)	0,5 Vol.-%

Kohlendioxid als Gas ist farblos, geruchs- und geschmacksneutral und deshalb mit den menschlichen Sinnesorganen praktisch nicht wahrnehmbar. Es gilt als nicht giftig und ist kein Gefahrenstoff im Sinne der Gefahrenstoffverordnung. Bei Konzentrationen von 3 bis 5 Vol.-% in der Atemluft führt es zu Kopfschmerzen, Atemstörungen und Unwohlsein. Bei 8 bis 10 Vol.-% können Krämpfe, Ohnmacht, Atemstillstand und Tod nach einem Aufenthalt von 30 bis 60 min eintreten. Die schädliche physiologische Wirkung derartiger Kohlendioxid-Konzentrationen entsteht nicht allein durch Sauerstoffmangel, sondern durch die direkte Wirkung des Kohlendioxids. Aus diesem Grund ist für CO_2 ein Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) bzw. eine maximal zulässige Arbeitsplatzkonzentration (MAK-Wert) von 0,5 Vol.-% festgelegt (Linde, 2005).

Zur Pulverisierung und gleichzeitigen Trocknung von Malzextrakt wird in dieser Arbeit Kohlendioxid mit einer Reinheit von 99,95 % (YARA, 2010) als Hilfsmedium eingesetzt.

3.2.2 Thermodynamische Daten

Kohlendioxid kann in Abhängigkeit von Druck und Temperatur in verschiedenen Aggregatzuständen (gasförmig, flüssig, fest) vorliegen. In Abb. 3.3 ist ein p, v, T-Diagramm eines Reinstoffes dargestellt. Dort sind verschiedene Zustandsänderungen als Linien eingetragen, z.B. die (isobare) Verdampfung einer Flüssigkeit mit der Phasenumwandlung von Flüssigkeit zu Gas durch das Nassdampfgebiet (von Punkt D nach Punkt E). Auch ohne Durchlaufen des Zweiphasengebietes ist es möglich, vom flüssigen in den gasförmigen Zustand zu gelangen. Dazu müssen Druck und Temperatur auf Werte oberhalb des kritischen Punktes eingestellt werden (Punkt L: flüssig ⇨ Punkt M: gasförmig). Für praktische Zwecke sind zweidimensionale Projektionen des Diagramms besser geeignet. Als Beispiel ist in Abb. 3.4 ein Druck-Temperaturdiagramm.

Der Tripeldruck von CO_2 liegt oberhalb des Atmosphärendrucks. Damit ist es vergleichsweise einfach möglich, durch Entspannung auf Atmosphärendruck, festes CO_2 zu erzeugen, das als Trockeneis bezeichnet wird. Erfolgt die Entspannung in einer Düse mit nachgeschaltetem Schneerohr, entstehen feinteilige Partikel. Trockenschnee kann in Kompaktoren zu Blöcken oder Tabletten geformt werden. Bei Wärmezufuhr sublimiert das feste CO_2 bei Atmosphärendruck bei einer Temperatur von ca. -78°C. Für die Berechnung der Referenzdaten für Kohlendioxid hat sich die Zustandsgleichung von Span und Wagner durchgesetzt (Span, 1993; Wagner, 2006).

Für die Entwicklung und Realisierung der Anwendungen von Kohlendioxid sind vertiefte Kenntnisse der Eigenschaften von Systemen in Gegenwart von Kohlendioxid notwendig. Als Beispiel sei zunächst die Löslichkeit in wässrigen Systemen genannt. Für die Verwendung des Kohlendioxids in der Getränkeindustrie, zur Neutralisation sowie für den Transport in Pipelines und der Speicherung des Gases in Wasser ist die Kenntnis der Löslichkeit in Wasser als Funktion von Druck und Temperatur unerlässlich. Bei niedrigem Druck steigt die Löslichkeit mit zunehmendem Druck und abnehmender Temperatur (Abb. 3.5). Bei hohem Druck (Abb. 3.6) durchläuft die CO_2-Löslichkeit im Wasser ein Minimum.

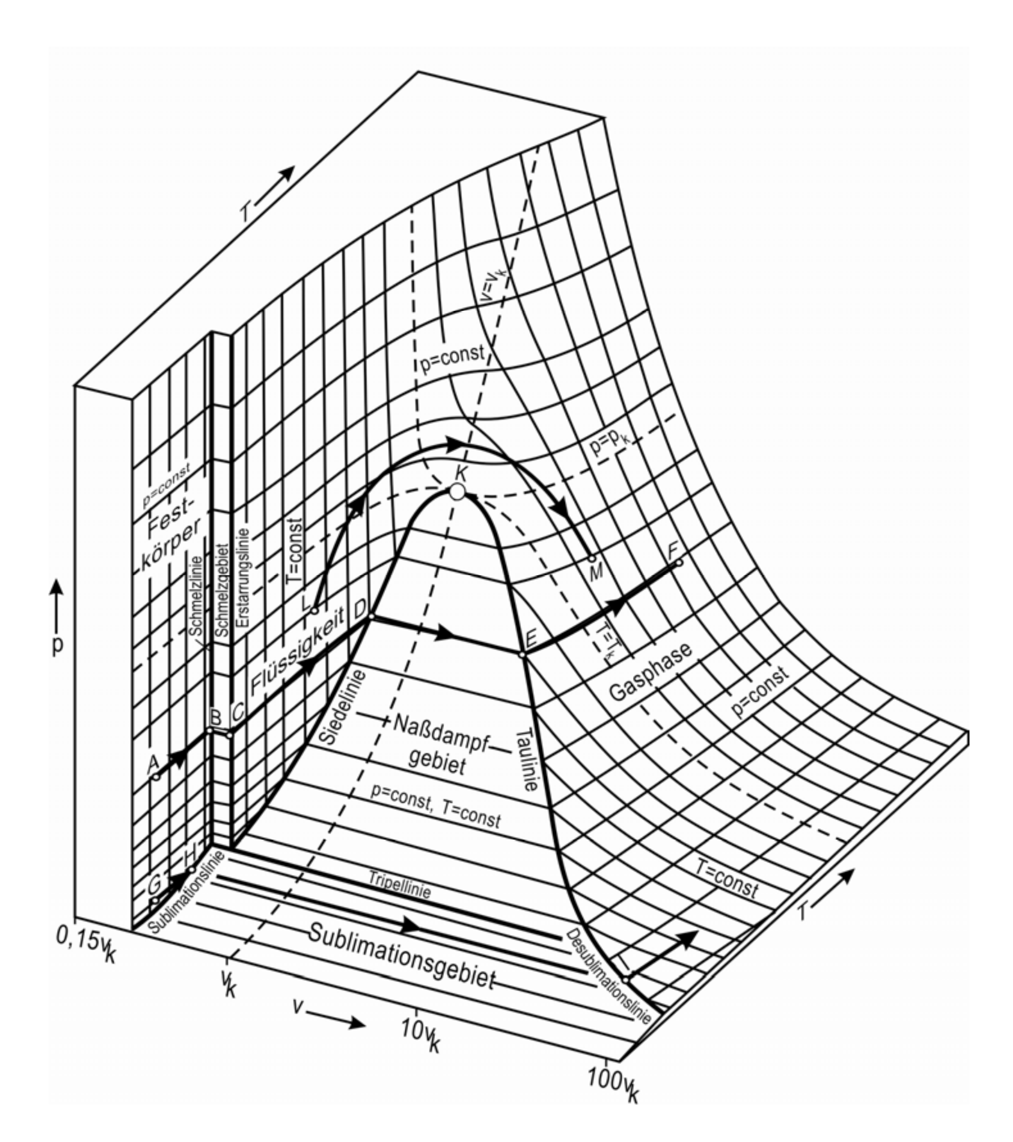


Abb. 3.3: p, v, T-Diagramm eines Reinstoffes (Baehr, 1992)

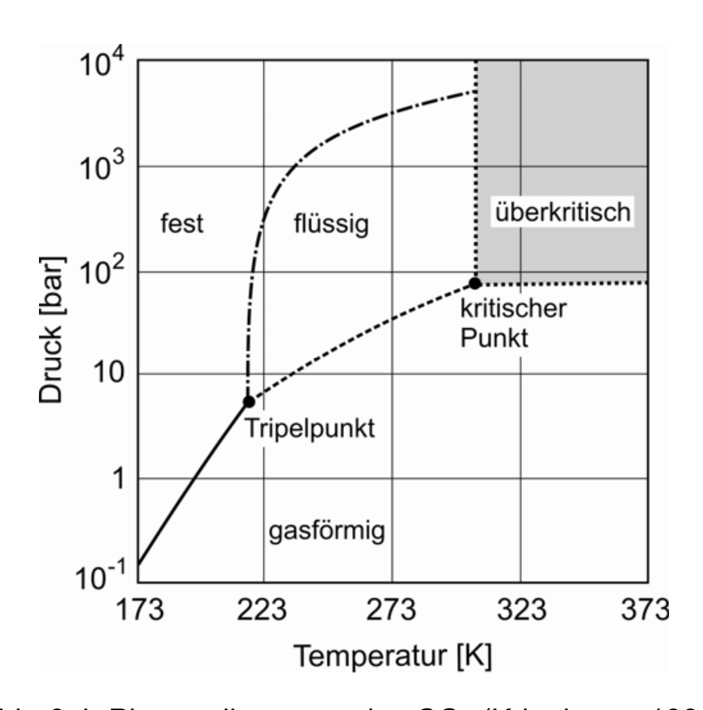


Abb. 3.4: Phasendiagramm des CO_2 (Krinninger, 1996)

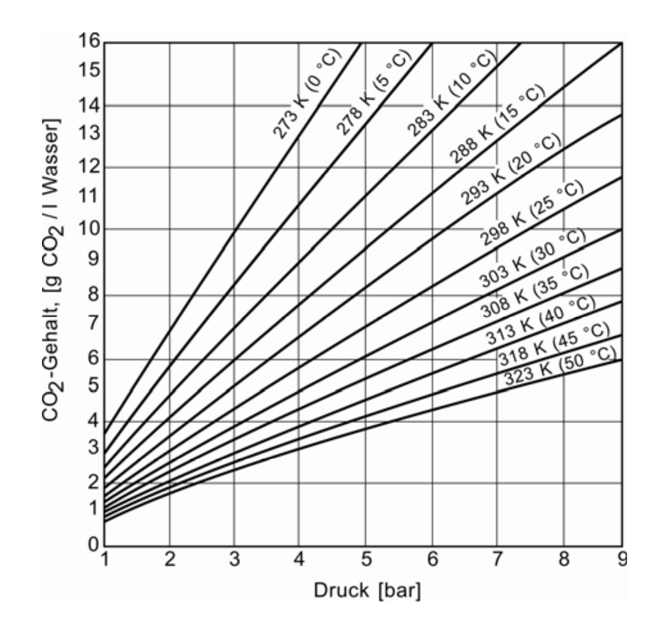


Abb. 3.5: Löslichkeit von CO_2 in Wasser bei niedrigen Drücken (Krinninger, 1996)

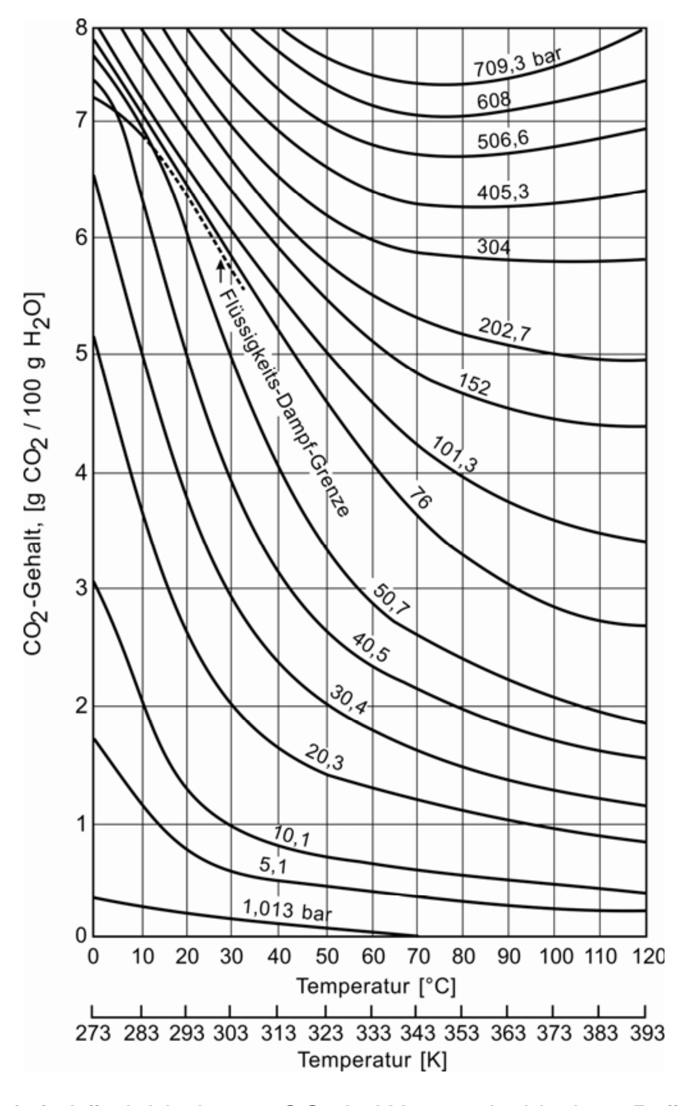


Abb. 3.6: Löslichkeit von CO_2 in Wasser bei hohen Drücken
(Fachverband Kohlensäure-Industrie e.V , 1997)

3.2.3 Anwendungsgebiete

Festes Kohlendioxid („Trockeneis“) hat unter Umgebungsdruck eine hohe Kühlkapazität (Verdampfungsenthalpie) und wird zu unterschiedlichen Kühlzwecken, z.B. zur Konservierung von Nahrungsmitteln verwendet. Ein weiteres Anwendungsgebiet für Trockeneis, in Form von Pellets oder Partikelstrahlen, ist das Reinigen von Oberflächen mit dem sogenannten Cold-Jet-Verfahren. Damit können weiche Schichten (Öle, Fette, Schmierstoffe), stark haftende Beschichtungen (Lacke, Wachse, Harze, Klebstoffe) und Schmutzschichten von festen Oberflächen schonend entfernt werden. Vorteilhaft ist dabei die Versprödung der abzutragenden Schichten aufgrund der niedrigen Temperatur des Trockeneises.

Gasförmiges Kohlendioxid besitzt eine gute Löslichkeit in Wasser (Abb. 3.5). Bei 20°C und Atmosphärendruck löst Wasser fast 90% des eigenen Volumens und erhält dabei einen leicht säuerlichen Geschmack. Es wird daher gerne zur Karbonisierung von Getränken in der Lebensmittelindustrie, beispielsweise bei der Herstellung von Mineralwasser und Bier, eingesetzt.

Eine deutlich höhere Löslichkeit weisen basische Lösungen auf. Deshalb werden auch Aminlösungen zum Auswaschen von Kohlendioxid aus Gasgemischen (Abgasen) verwendet.

Gasförmiges CO_2 dient zum Abdecken und pneumatischen Fördern von explosions- oder brandgefährdeten Siloschüttgütern, zur Wachstumsförderung in Gewächshäusern, als bakteriostatisches Mittel und Schutzgas bei der Verpackung von Lebensmitteln sowie zur Konservierung bei der Lagerung von Obst, Gemüse und Getreide.

Die Schutzwirkung durch Verdrängen von Luftsauerstoff wird zur Inertisierung chemischer Reaktionen und als Schutzgas beim Schweißen genutzt. CO_2 wird wegen seiner sauerstoffverdrängenden Eigenschaften z.B. in Handfeuerlöschern und festinstallierten Löschanlagen als Löschmittel verwendet. Zu beachten ist hierbei, dass es beim Versprühen von CO_2 und der Bildung von Trockenschnee zu elektrostatischen Aufladungen kommen kann. Hier sind Vorbeugungs- und Gegenmaßnahmen (Erdung) erforderlich.

Kohlendioxid wird auch als Treibgas in Spraydosen und Treibmittel in der Kunststoffverarbeitung angewendet. In der Medizin wird es als Lasergas, in der Kältechirurgie als CO_2-Injektion gegen arterielle Verschlusskrankheiten und in natürlichen und künstlichen Bädern gegen Herz- und Kreislaufstörungen verwendet.

Als saures Gas wird es zur Neutralisation alkalischer Abwässer, Aushärtung von Trinkwasser und Wasserbehandlung eingesetzt.

Ein neuer Anwendungsbereich ist die Gerbung. In Gegenwart von gasförmigem Kohlendioxid bei Drücken von über 20 bar wird der klassische Gerbprozess um den Faktor 6 - 9 beschleunigt. Gleichzeitig gelingt es, die Abwassermenge auf weniger als 1/10 zu reduzieren (Renner, 2009).

Flüssiges Kohlenstoffdioxid wird mit der Bezeichnung R744 als Kältemittel in Fahrzeug- und stationären Klima- und Kälteanlagen verwendet. Es besitzt eine große volumetrische Kälteleistung, eine hohe Umweltverträglichkeit (Treibhauspotenzial im Vergleich zu heute verwendeten Kältemitteln etwa 1/1000, kein Ozonabbau-Potenzial; Gewinnung aus industriellem Abfallgas).

Überkritisches Kohlendioxid besitzt ein hohes Lösungsvermögen für unpolare Stoffe und kann organische Lösungsmittel ersetzen. Viele Substanzen lösen sich in überkritischem CO_2 wesentlich besser als in flüssigem oder gasförmigem. Diese Eigenschaft macht CO_2 als Extraktionsmittel in Hochdruckprozessen interessant. Es wird zum Beispiel zur Extraktion von Naturstoffen wie Koffein (Herstellung von koffeinfreiem Kaffee oder Tee), ätherischen Essenzen, bioaktiven Wirkstoffen, Ölen oder Tocopherolen aus pflanzlichen Produkten verwendet (Martinez, 2007; DECHEMA, 2008). Die besonderen Eigenschaften von überkritischem Kohlendioxid werden bei verschiedenen Hochdrucksprühverfahren wie „Rapid Expansion of Supercritical Solutions“ (RESS), „Particles from Gas Saturated Solutions“ (PGSS und PGSS-Trocknungsverfahren), „Gas Anti-Solvent“ (GAS) und „Concentrated Powder Form“ (CPF) ausgenutzt (Weidner, 2009). Die speziellen Eigenschaften des Kohlendioxids ermöglichen damit die Herstellung von Partikelsystemen, die mit klassischen Verfahren nicht oder nur mit sehr großem Aufwand erzielt werden können (Martinez, 2007; Weidner, 2009).

Überkritisches Kohlendioxid wird auch als Lösungsmittel zum Reinigen und Entfetten von Maschinenteilen und zum Beispiel von Wafern in der Halbleiterindustrie verwendet. Die gute Löslichkeit von Wachsen in CO_2 und die anschließende schnelle Entspannung wird zur Reinigung komplexer Hohlräume in Werkstücken genutzt. Auch zur Reinigung von Textilien (als Ersatz für chlorierte und fluorierte Kohlenwasserstoffe) wird es versuchsweise eingesetzt.

Bei der Herstellung von Aerogelen werden Lösungsmittel aus dem Sol-Gel-Prozess mit Kohlendioxid ausgetauscht, das anschließend durch Entspannung abgetrennt wird. Im Vergleich zu konventionellen flüssigen Lösungsmitteln kann dabei durch geeignete Temperatur- und Druckführung das Zweiphasengebiet „flüssig/gasförmig“ umgangen werden. Die Bildung von Dampfblasen, die zur Zerstörung von Mikro- und Nanostrukturen führen, wird auf diese Weise vermieden.

Überkritisches Kohlenstoffdioxid wird auch als Reaktionsmedium für die Naturstoff-synthese (Hartmann, 1999) und Feinchemikalienherstellung (z.B. für die Herstellung

von Aromastoffen) verwendet. Man hat festgestellt, dass Enzyme in Gegenwart von flüssigem oder überkritischem Kohlendioxid ihre Aktivität beibehalten. Damit eröffnet sich ein Weg zur lösemittelfreien Synthese und zur schonenden Reinigung der Produkte durch Hochdruckextraktion. Allerdings wird dieses Verfahren bis jetzt noch nicht technisch angewendet.

3.3 Stickstoff

Stickstoff wird mit dem Elementsymbol N gekennzeichnet. In der Natur kommt Stickstoff immer in der zweiatomigen Form mit der Summenformel N_2 vor. Die beiden Atome sind dabei durch eine Dreifach-Bindung verbunden, wodurch sich das inerte Verhalten erklären lässt. Stickstoff ist mit 78,08 Vol.-% der Hauptbestandteil der Luft. Molekularer Stickstoff ist ein farb-, geruchs- und geschmackloses Gas, welches bei tiefen Temperaturen (−196°C) zu einer farblosen Flüssigkeit kondensiert. Die Löslichkeit des Stickstoffes im Wasser ist gering, nur 1,6 Liter Stickstoff können in 100 Litern Wasser gelöst werden (Willmes, 2007).

Für die Industrie wird Stickstoff mit Hilfe des Linde-Verfahrens durch Verflüssigung von Luft und anschließende fraktionierte Destillation gewonnen. Der hier verwendete Stickstoff hat eine Reinheit von 99,99 % und ist nach UN 1066 verdichtet. Der Anfangsdruck der Flasche betrug 200 bar.

3.4 Wasser

Die chemische Verbindung Wasserstoffoxid besteht aus Wasserstoff und Sauerstoff. Das chemische Formelzeichen ist H_2O. Wasser ist eine leichtbewegliche, geruchs-, farb-, und geschmacklose Flüssigkeit. Die Viskosität von Wasser bei 20°C beträgt 1 mPa·s. Der Schmelzpunkt von Wasser bzw. Eis liegt bei 0°C (273,15 K). Der Siedepunkt liegt bei 100°C (373,1 K). Wasser hat bei 3,98°C eine Dichte von 1000 kg/m^3.

Wasser ist die Flüssigkeit mit dem größten Lösungsvermögen für Malzextrakt, was auf den Dipolcharakter und die Dielektrizitätskonstante zurückzuführen ist. Das Wassermolekül ist sehr stabil, obwohl es eine reaktive Verbindung ist (Willmes, 2007). Die Bezeichnung Wasser gilt für den flüssigen Aggregatzustand. Der feste Zustand wird als Eis und der gasförmige Zustand als Wasserdampf bezeichnet. Wasser wird in seiner deionisierten Form in dieser Arbeit als Lösungs- und Reinigungsmittel benutzt.

4 Untersuchungsmethoden

Die angewendeten Analysetechniken unterteilen sich in sechs Gruppen: die Analysen unter hohem Druck, die physikalischen Untersuchungen, die chemischen Analysen, die Charakterisierung des Sorptionsverhaltens, die Glasübergangstemperaturmessungen und die Analyse der thermischen Behandlung von Malzextrakt.

Die Analysen unter hohem Druck (bis 300 bar) dienen dazu, das Verhalten von Reinstoffen bzw. Stoffgemischen (Malzextrakt) in Gegenwart von Kohlendioxid in Abhängigkeit von Druck und Temperatur zu untersuchen. In der vorliegenden Arbeit werden die Phasengleichgewichte qualitativ und quantitativ ermittelt sowie die dynamische Viskosität und die Dichte der gesättigten Lösung untersucht. Diese Stoffdaten sind die Grundlage für das Verständnis des PGGS-Trocknungsverfahrens. Die Untersuchungen dienen dazu, den flüssigen Malzextrakt (Rohstoff) sowie die Eigenschaften der hergestellten Pulver zu charakterisieren. Mit den Analysen der thermischen Behandlung von Malzextrakt unter Atmosphärendruck wird die Reaktionsgeschwindigkeit der Maillard-Reaktion anhand des Bräunungsgrades bei verschiedenen Temperaturen ermittelt. Die Analysen der thermischen Behandlung von Malzextrakt in Gegenwart von verdichteten Gasen (Kohlendioxid und Stickstoff) dienen dazu, den Einfluss des Druckes bzw. des Kohlendioxids auf die Maillard-Reaktion während des PGSS-Trocknungsverfahren zu bestimmen. Die Charakterisierung des Sorptionsverhaltens und die Messungen der Glasübergangstemperatur von Malzextraktpulver sind essentielle Analysen, um die Lagerungsbedingungen des Malzextraktpulvers zu bestimmen und um das Verhalten und die Zustandsänderungen des Pulvers während der Trocknung zu verstehen.

Alle Analysen wurden mindestens zweimal durchgeführt um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten.

4.1 Eigenschaften des Systems Malzextrakt - CO_2 unter hohem Druck

4.1.1 Qualitatives Phasenverhalten

Viele Stoffe oder Stoffgemische verhalten sich unter hohem Druck anders als unter Umgebungsbedingungen. Es ist daher essentiell, die Substanzen unter hohem Druck visuell beobachten zu können. Zur Ermittlung und Visualisierung des qualitativen Phasenverhaltens eines pseudo-ternären Systems Malzextrakt / Wasser / CO_2 unter verschiedenen Drücken und Temperaturen wird eine Hochdrucksichtzelle verwendet. Diese Hochdrucksichtzelle kann einem Druck bis zu 500 bar und einer Temperatur bis zu 200°C ausgesetzt werden.

Phasen sind „homogene (das heißt, in allen Teilen physikalisch gleichartige), durch scharfe Grenzflächen (...) gegeneinander abgegrenzte, optisch unterscheidbare und meist physikalisch voneinander trennbare Zustandsformen der Stoffe“ (Falbe, 1995). Stellt man eine Mischung aus zwei Stoffen her, so kann man, abhängig von den Stoffen und Druck- und Temperaturbedingungen, zwei unterschiedliche Verhaltensweisen beobachten. Bei vollständiger Mischbarkeit der Stoffe erhält man eine Phase, in der sich beide Stoffe im gewählten Mischungsverhältnis gleichmäßig verteilt wiederfinden. Herrscht zwischen den beiden Stoffen unter den betrachteten Druck- und Temperaturbedingungen keine vollständige Mischbarkeit, so kommt es zur Entmischung, das heißt, die Mischung zerfällt in zwei oder sogar drei Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung (z.B. eine gasförmige und eine flüssige Phase).

Die Sichtzelle ist mit Anschlüssen und Ventilen ausgestattet, um durch Hochdruckrohrleitungen Gase und Flüssigkeiten zugeben oder ablassen zu können. Eine Bohrung an der Oberseite erlaubt das Einschrauben eines Magnetrührers zum Durchmischen der Substanzen im Innenraum. Die Zelle besitzt ein Innenvolumen von 60 cm³. Die Temperatur in der Zelle kann mit Hilfe von elektrischen Heizstäben und einem Thermoelement (NiCr-Ni) geregelt werden. Zwei Saphirglasplatten (40 mm Stärke) ermöglichen die Beobachtung des Zelleninhaltes und damit die Phasengleichgewichtsuntersuchung. Die Abb. 4.1 zeigt den Aufbau der Versuchsanordnung.

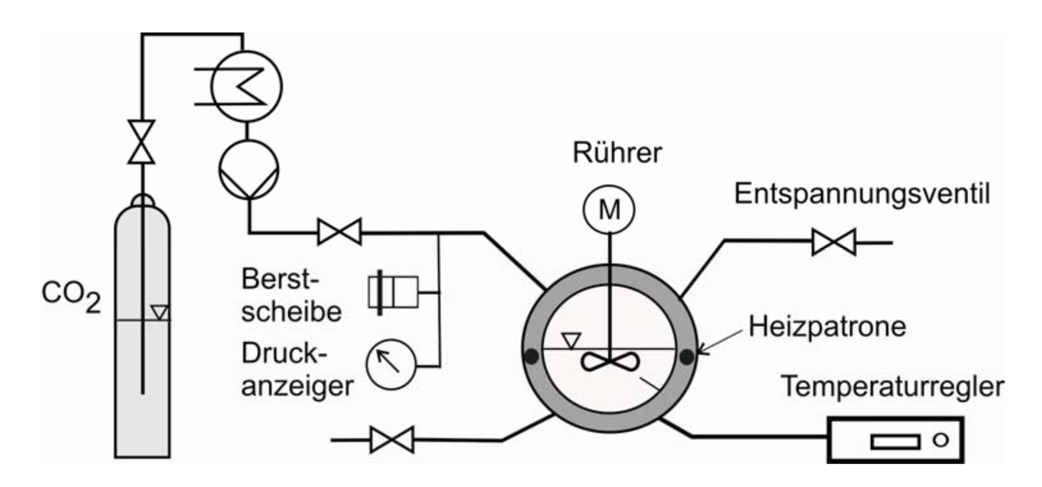


Abb. 4.1: Schematische Darstellung der verwendeten HD-Sichtzellenanordnung

Das experimentelle Vorgehen bei der Phasengleichgewichtsuntersuchung ist in der Abb. 4.2 zusammengefasst. Nach Zugabe der Malzextraktprobe (30 ml) in die Zelle, wird diese verschlossen. Kohlendioxid wird aus einer Druckgasflasche flüssig entnommen, in einem Wärmeübertrager unterkühlt und sein Druck von einer pressluftbetriebenen Pumpe erhöht. Mit Hilfe eines Handventils kann das Kohlendioxid in die Sichtzelle dosiert werden. Dabei wird darauf geachtet, dass die

gewünschte Temperatur der Sichtzelle bereits vorher erreicht worden ist. Durch Zugabe von CO_2 wird schließlich der gewünschte Druck in der Zelle eingestellt.

Mittels eines Druckaufnehmers und eines Thermoelementes werden die in der Hochdrucksichtzelle eingestellten Parameter überwacht. Um einen guten Einblick in die Zelle zu ermöglichen, wird die Sichtzelle von der Rückseite mit einer Lampe ausgeleuchtet. So ist es möglich, mit Hilfe einer Videokamera und einem Bildspeicherprogramm (sogenannte Frame Grabber Karte) Photos bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen mit dem Messdatenerfassungscomputer aufzunehmen und abzuspeichern, welche das Phasenverhalten des Stoffsystems sehr anschaulich wiedergeben.

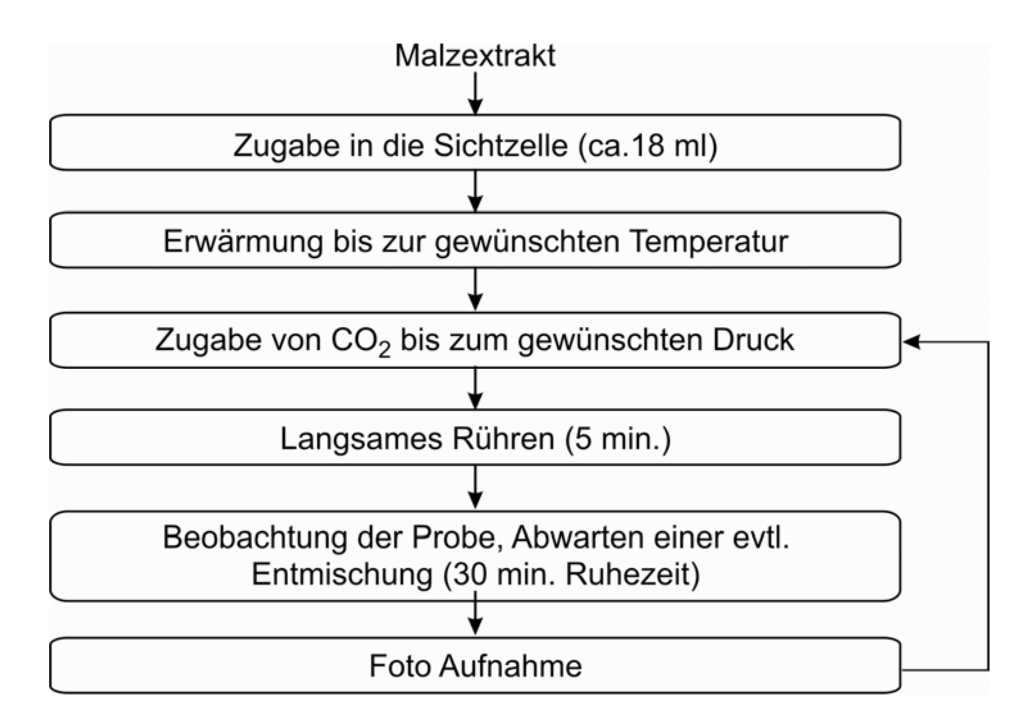


Abb. 4.2: Vorgehen der Bestimmung des qualitativen Phasenverhaltens

4.1.2 Quantitatives Phasenverhalten und Viskosität

Mit der Kenntnis des qualitativen Phasenverhaltens sind anschließend Messungen zur Bestimmung der Zusammensetzungen und Viskosität der beobachteten koexistierenden Phasen im Autoklaven möglich, diesmal ohne die Option der optischen Kontrolle. Eine Bestimmung des quantitativen Phasenverhaltens unter den späteren Prozessbedingungen im statischen Mischer (PGSS-Trocknungsverfahren) wird im thermodynamischen Gleichgewicht ermittelt.

Zur Bestimmung des quantitativen Phasenverhaltens und der dynamischen Viskosität wird ein Autoklav verwendet, der mit einem Faltenbalg ausgerüstet ist (Abb. 4.3). Im Faltenbalgautoklav können Temperaturen bis zu 200°C und Drücke bis zu 400 bar eingestellt werden. Der Autoklav besitzt ein Innenvolumen von 1300 cm³

und ist im Bodenverschluss des Druckbehälters mit einem Quarzviskosimeter zur Messung der Viskosität der flüssigen Phase ausgerüstet.

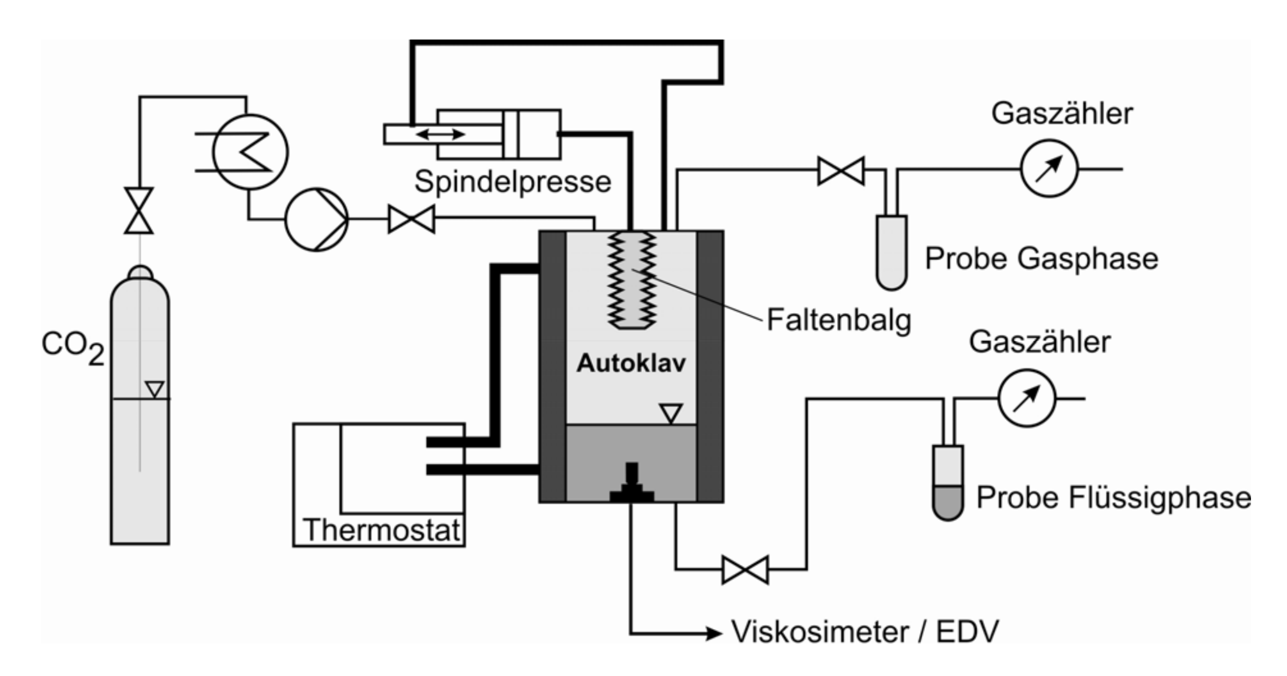


Abb. 4.3: Schematischer Aufbau der Versuchsanlage (Kukova, 2003)

Proben aus der Flüssig- und der Gasphase werden entnommen. Deren Zusammensetzung werden bezüglich des Gasgehaltes volumetrisch (durch Gasuhr), und im Bezug auf den Malzextraktanteil gravimetrisch bestimmt. Die gewünschte Temperatur im Autoklaven wird mit Hilfe eines Thermostats eingestellt, welcher Thermoöl durch den Doppelmantel des Autoklaven pumpt. Die im Autoklaven vorherrschende Temperatur wird von zwei Thermoelementen gemessen und auf einem Display angezeigt. Ein Thermoelement befindet sich in der Gasphase, und das zweite in der Flüssigphase. Um den Druck einzustellen, wird flüssiges Kohlendioxid in einer Pumpe komprimiert und anschließend durch ein Ventil in den Autoklaven gefüllt.

Im ersten Schritt der Versuchsdurchführung wird der Autoklav über den abschraubbaren Deckel mit 300 ml Malzextrakt gefüllt. Mit Hilfe des Thermostaten wird er temperiert und anschließend mit Kohlendioxid gefüllt, um den gewünschten Druck zu erreichen. Um eine möglichst schnelle Durchmischung und damit die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts des Stoffsystems zu erreichen, ist der Autoklav in einem motorbetriebenen Schaukelgestell gelagert. Durch das Schaukeln erreicht man eine Vergrößerung und Erneuerung der Phasengrenzfläche und einen beschleunigten Stoffaustausch zwischen der Gas- und der Flüssigphase. Damit sich beide Phasen vor der Probenentnahme wieder vollständig trennen, wird der Autoklav nach dem 30-minütigen Schaukeln und vor der Probenentnahme für 1 bis 2 Stunden in senkrechter Position arretiert. Eine Probenentnahme erfolgt erst, wenn die dynamische Viskosität der flüssigen Phase durch den Sensor als konstant ermittelt

wird. So wird sichergestellt, dass die Entmischung von Gas- und Flüssigphase erfolgt ist.

Die Viskosität der schweren Phase kann mit dem Quarzviskosimeter QVis 01/o (schwingendes Quarzkristall) bestimmt werden. In den Boden des Autoklaven ist eine Messsonde eingelassen, die mit einem Messwertwandler verbunden ist. Die Messsonde selbst besteht aus einem piezoelektrischen Schwingquarz, der bei der Messung zu Torsionsschwingungen angeregt wird. Aus der Dämpfung dieser Schwingung kann die Viskosität berechnet werden. Vor der ersten Messung muss das Viskositätsmessgerät kalibriert werden. Dazu dient eine Kalibriersubstanz (z.B. Glycerin), deren Dichte und Viskosität genau bekannt sind.

Für quantitative Phasengleichgewichtsbestimmungen wird vor jeder Probenentnahme, sowohl für die Gas- als auch für die Flüssigphase, je eine „Blindprobe“ entnommen. So werden eventuell in den Hochdruckleitungen abgelagerte Stoffe aus vorangegangenen Versuchen entfernt und die eigentliche Probe dadurch nicht verfälscht. Anschließend werden aus jeder der beiden Phasen mindestens zwei Proben entnommen. Die Probenfinger für die Entnahme der Probe sind an einem Gaszähler angeschlossen. Dieser misst das Volumen des aus der Probe entweichenden Gases. Dieses Volumen wird für die anschließende Bestimmung des gelösten CO_2 in den Phasen benötigt. Das experimentelle Vorgehen bei der Phasengleichgewichtsuntersuchung ist in Abb. 4.4 zusammengefasst.

Die Proben werden nach der Entnahme gewogen und anschließend nochmal entgast. Für die Entgasung werden die Proben der Gasphase 10 Minuten lang offen stehen gelassen, während die Proben der Flüssigphase 5 Minuten lang im Wasserbad bei 50°C erwärmt werden. Die Erwärmung soll sicherstellen, dass der Malzextrakt aufgrund seiner hohen Hygroskopizität keine Luftfeuchte aufnimmt. Während der Erwärmung wird der Gehalt an löslichen Feststoffen refraktometrisch kontrolliert, um sicherzustellen, dass die Malzextraktprobe kein Wasser durch Verdunstung verliert. So kann man den Anteil des Kohlendioxids bestimmen, welcher in der Gas- bzw. Flüssigphase bei den im Autoklaven herrschenden Druck- und Temperaturbedingungen gelöst war. Nach dem Entgasen und Abkühlen des Reagenzglases auf Raumtemperatur wird dieses erneut gewogen und der Massenanteil an CO_2 und Malzextrakt wird berechnet.

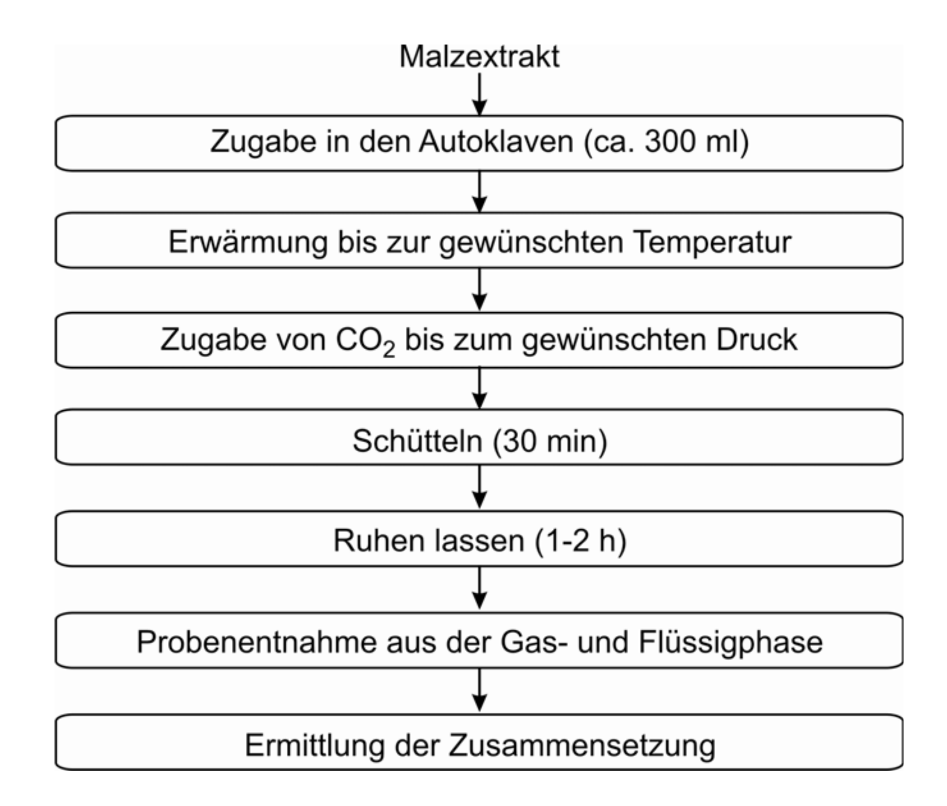


Abb. 4.4: Vorgehen der Bestimmung des quantitativen Phasenverhaltens

Dabei ist es wichtig zu erwähnen, dass die große Kapazität des Autoklaven (1300 ml) die Einstellung von bis zu 2 verschiedenen Druckbedingungen pro Versuch erlaubt, ohne dass sich die Zusammensetzungen der Phasen durch Probenentnahmen und Wiedereinstellung neuer Bedingungen merklich ändert. Die Bestimmung des qualitativen Phasengleichgewichts in einer Sichtzelle wäre auch möglich, man kann dann allerdings nur eine Probe pro Charge entnehmen, da die Kapazität der Zelle nur 30 ml zulässt.

4.2 Physikalische Untersuchungen

4.2.1 Viskosität

Die Viskosität ist die Zähigkeit eines Fluids. In zähen Flüssigkeiten sind die Teilchen (Moleküle) stark aneinander gebunden und schlecht beweglich (starke innere Reibung). Malzextrakte weisen aufgrund ihres hohen Trockenmasseanteils eine hohe Viskosität auf. Diese Eigenschaft kann durch Erhöhung der Temperatur oder durch Verdünnung verringert werden. Für die Verarbeitung (z.B. Pumpen) des Malzextraktes ist eine Charakterisierung des Fließverhaltens in Abhängigkeit der Verdünnungsstufe, Temperatur und Schergeschwindigkeit wichtig. Die Schergeschwindigkeit oder Scherrate ist das Verhältnis zwischen dem Geschwindigkeitsunterschied zweier benachbarter Flüssigkeitsschichten und deren Abstand.

Die Viskosität des Malzextraktes und seiner Lösungen werden mit einem Rotationsviskosimeter (RheoStress RS75, Thermo Haake) untersucht. Als Messkörper wird ein koaxiales Zylindersystem nach DIN 53019 verwendet, das für Substanzen mit höherer Viskosität geeignet ist (Thermo Haake, 2001). Die zu untersuchende Substanz findet sich im Spalt zwischen den beiden Zylindern (Abb. 4.5). Bei der Drehung des inneren Messkörpers wird das Fluid geschert und die benötigte Kraft für die Bewegung des Körpers gemessen. Je größer die aufzubringende Kraft ist, desto größer ist die Viskosität der Flüssigkeit. Die dynamische Viskosität wird bei Temperaturen zwischen 20°C und 80°C und Scherrate von 0,1 bis 100 s^{-1} gemessen. Dabei wird dieses Intervall innerhalb von 180 Sekunden durchlaufen. Unterhalb von ca. 10 s^{-1} sind die Messergebnisse nicht reproduzierbar Alle Messungen werden dreifach durchgeführt.

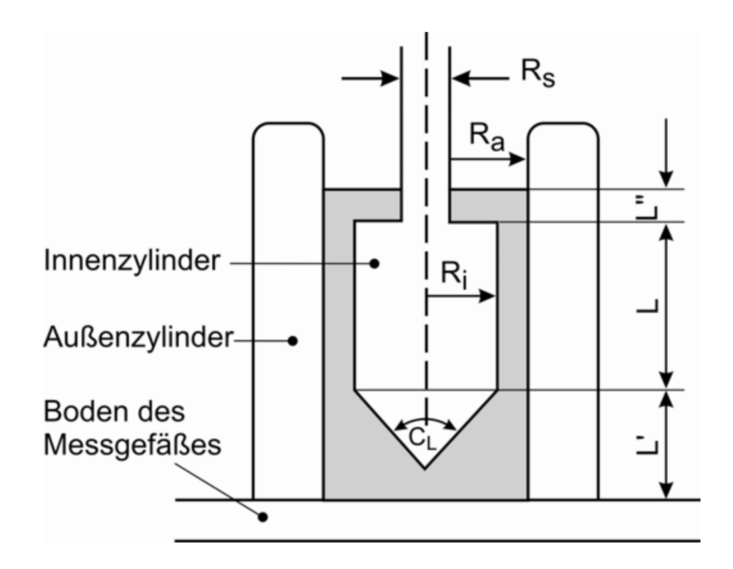


Abb. 4.5: Schema des Viskositätsmesskörpers nach DIN 53019

4.2.2 Wasserlöslicher Feststoffanteil

Für verschiedene Analysen z.B. der Farbe, der antioxidativen Kapazität, usw., kann der Malzextrakt nicht in konzentrierter Form (zähflüssig oder als Pulver) untersucht werden. Er wird dazu auf einen niedrigeren Trockenmasseanteil bzw. wasserlöslicher Feststoffanteil verdünnt. Da der Trockenmasseanteil größtenteils aus wasserlöslichen Feststoffen wie Zucker besteht, wird der Trockenmassenanteil als vollständig wasserlöslicher Feststoffe angenommen. Für vergleichbare Analysen wird der einzustellende Wert des Anteils an wasserlöslichen Feststoffen oder Grad Brix (°Brix) bei 12 festgelegt. 12 Grad Brix hat per Definition dieselbe Massendichte wie eine wässerige Saccharose-Lösung mit 12 Gew.-% Saccharose. Als lösliche Feststoffe werden alle Stoffe bezeichnet, die zu einer Änderung des Brechungsindex führen. Nach Kirk (1996) korreliert die Dichte der Flüssigkeiten mit dem Brechungsindex und je höher die Dichte einer Flüssigkeit ist, umso stärker ist die

Brechung. Dadurch lässt sich der Gehalt an löslichen Feststoffen refraktometrisch überprüfen.

Diese Refraktometrische Schnellmethode dient zur Identifizierung und Charakterisierung von Fetten und Ölen, zur Reinheitsprüfung verschiedener Lebensmittel sowie zur quantitativen Bestimmung von Lebensmittelinhaltsstoffen, wie der Wassergehalt in Honig. Die Methode ist auch für die Extraktbestimmung bei Lebensmitteln geeignet, bei der der Extrakt hauptsächlich aus Zucker besteht, wie bei Konfitüren, Honig, Stärkesirup, Säften usw. (Matissek, 2006).

Die Konzentration der wasserlöslichen Feststoffe wird mit Hilfe eines temperierten Abbé-Refraktometers bestimmt. Das Prinzip des optischen Messgeräts der Messung beruht auf der Brechung des Lichts, die durch Art und Konzentration der gelösten Stoffe entsteht. Der Brechungsindex (η) ist als Quotient des Sinus des Einfallswinkels (sin i_1) und des Sinus des Brechungswinkels (sin i_2) des Lichts beim Übergang zwischen Luft und einem optisch dichteren Medium definiert ($\eta = \sin i_1 / \sin i_2$).

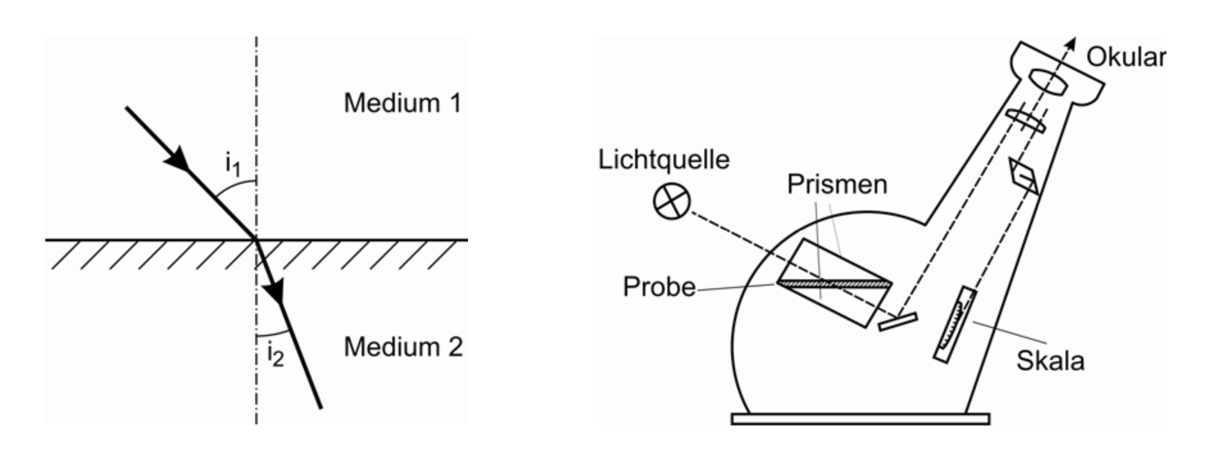


Abb. 4.6: Das Brechungsgesetz, i_1 Einfallswinkel, i_2 Brechungswinkel (links). Schematischer Aufbau eines Abbe-Refraktometers (Matissek, 2006)

Der Brechungsindex ist stark von der Zusammensetzung der Probe, von ihrer Temperatur und von der Wellenlänge des verwendeten Lichts abhängig. In der Regel wird „η“ bei der Spektrallinie des gelben Natriumlichts (λ: 589 nm) und bei Temperaturen von 20, 25 oder 40°C gemessen und in folgender Schreibweise angegeben: η_D^T. Der Brechungs- oder Refraktionsindex wird in dieser Arbeit bei 23°C und 579 nm (oranges Licht der Quecksilberdampflampe) gemessen (η_{579}^{23}). Die Abb. 4.7 zeigt die für die Versuche experimentell bestimmte Eichkurve. Die Beziehung zwischen Brechungsindex und Trockenmasseanteil (Gew.-%) oder °Brix im Malzextrakt ist im ausgewählten Bereich (0 bis 14 °Brix) linear (Abb. 4.7).

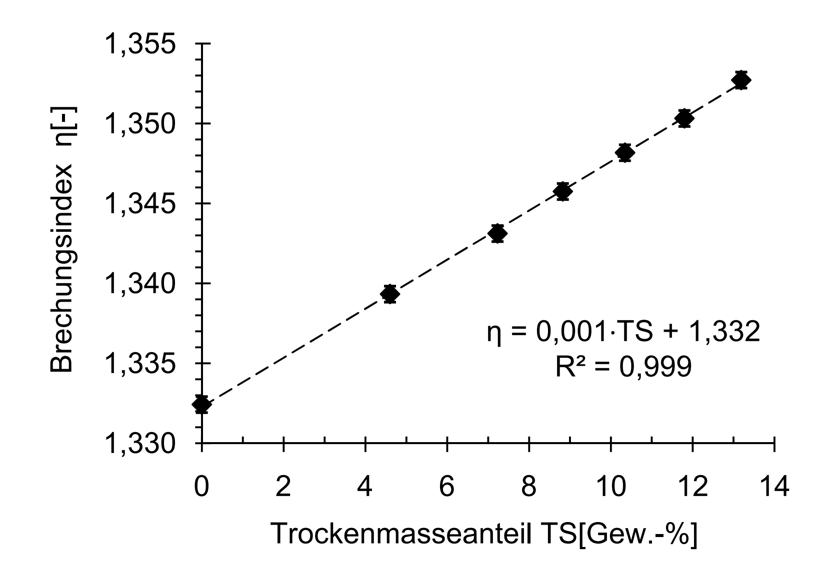


Abb. 4.7: Korrelation zwischen Brechungsindex und Trockenmasseanteil

4.2.3 Farbe

Der Farbwert ist ein wichtiges Qualitätsmerkmal für Malzextrakte, da diese wegen ihrer färbenden Eigenschaften eingesetzt werden. Anhand der Farbe kann das Fortschreiten der Maillard-Reaktion überwacht werden, da die Endprodukte der Maillard-Reaktion (Melanoidine) den Extrakt verdunkeln. Durch die Farbbestimmung werden die Produkte, die sich in der zweiten Phase der Maillard-Reaktion bilden, erfasst.

Die Farbbestimmung wird mit einem Spektralfotometer des Typs UV 2401 PC der Firma Shimadzu nach der EBC-Methode MEBAK II 2.16.2 (MEBAK, 1993) bestimmt. MEBAK ist die Mitteleuropäische Brautechnische Analysenkommision. Die EBC „European Brewing Convention" ist eine Vereinigung, die zur Sicherstellung der Qualität von Bier gegründet wurde. Sie entwickelt verschiedene technische Verfahren zur Optimierung der Produktion und analytische Methoden zur Sicherstellung und Einhaltung der Bierqualität.

Der Malzextrakt, in flüssiger oder in pulverförmiger Form, wird dabei zunächst mit dem destillierten Wasser auf 12 Gew.-% Trockenmasseanteil per Wägung verdünnt, dann mit einem 15 µm-Taschenfilter vorfiltriert und dann mit einem 0,45 µm-PTFE-Membranfilter klar filtriert. Mit Hilfe des Refraktometers und durch Zugabe von destilliertem Wasser wird die gefilterte Lösung auf den Brechungsindex eingestellt, der exakt 12 Gew.-% TS oder 12°Brix entspricht (s. Abb. 4.7). Anschließend wird die Absorption der Lösung im Spektralfotometer bei einer Wellenlänge von 430 nm gegenüber destilliertem Wasser gemessen (Abb. 4.8 und Abb. 4.9). Der Absorptionswert (A_{430nm}) wird nach Gl. 1 mit dem Faktor 25 multipliziert und das Ergebnis in

EBC-Einheiten [-] angegeben. Die EBC-Farbzahl ist eine wichtige Größe zur Messung der Farbqualität von Bier.

$$F\ [EBC] = 25\ A_{430nm}$$ Gl. 1

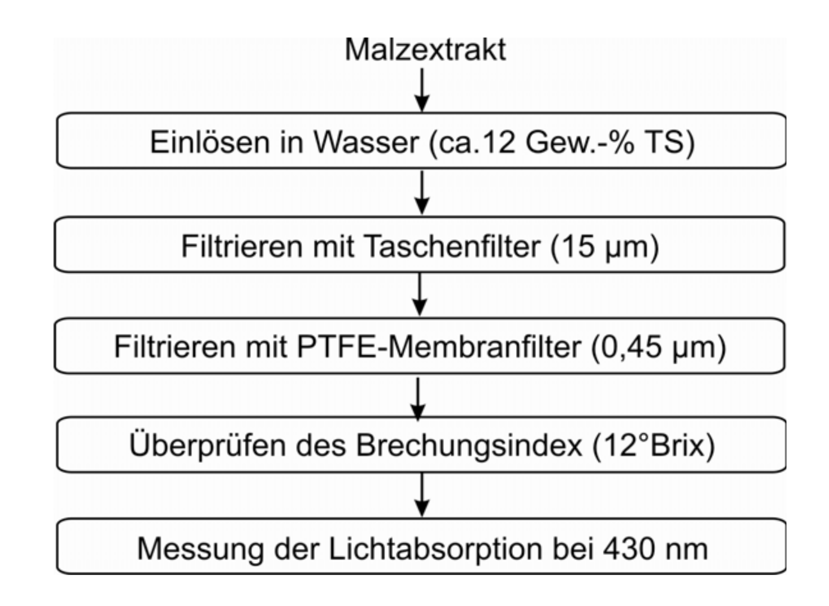


Abb. 4.8: Verfahrensschema der EBC-Farbwertbestimmung

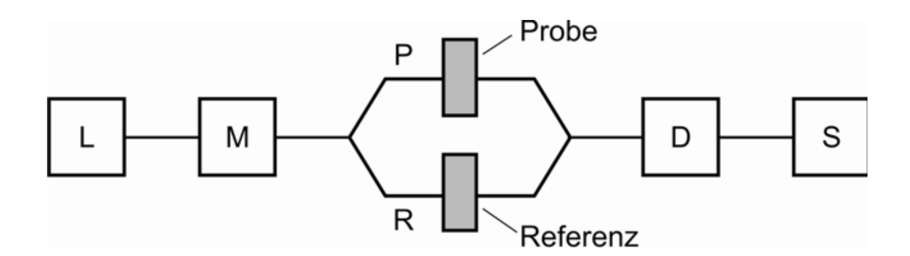


Abb. 4.9: Schematischer Aufbau eines Zweistrahl-Photometers. „L“ Strahlungsquelle („Lichtquelle“), „M“ Monochromator, „P“ Probenstrahl, „R“ Referenzstrahl, „D“ Detektor, „S“ Signalauswerteeinheit (Matissek, 2006)

Bei der Farbbestimmung ist auf eine genaue Einhaltung der Lösungsverdünnung zu achten, da je höher die Konzentration von Trockensubstanz (°Brix) ist, umso dunkler ist die Farbe (höhere Absorption). Die Abb. 4.10 zeigt die Kalibrierungsgerade für verschiedene °Brix nach unterschiedlicher Zeit (innerhalb von 2 Jahren). Dabei ist die Bräunung bei 7°C während der Lagerung des Malzextraktes zu erkennen.

In der vorliegenden Arbeit wird oft über Farbveränderung oder Bräunungsgrad gesprochen. Damit ist der Unterschied der Farbe des Malzextraktes vor und nach der Behandlung gemeint. Die Farbe des flüssigen Malzextrakts wurde vor jedem Versuch einzeln bestimmt, da es Unterschiede in der Farbe zwischen Kanistern derselben Charge gab.

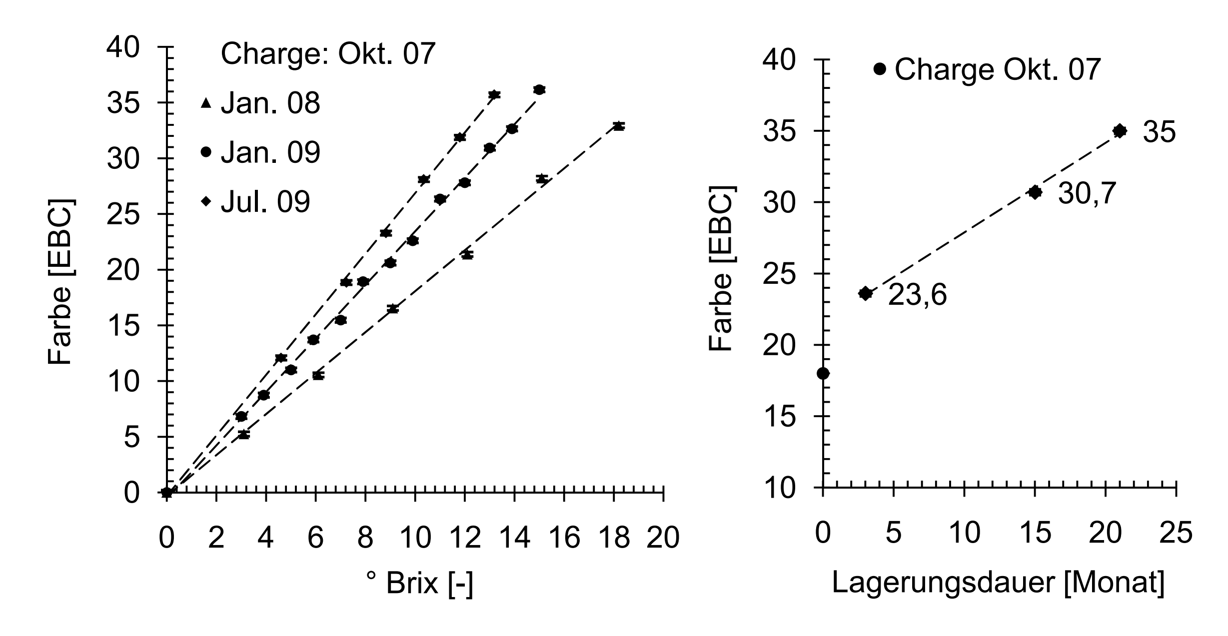


Abb. 4.10: Farbgerade für verschiedene Verdünnungen im Malzextrakt abhängig von der Lagerdauer (links), Farbänderung bei 13°B in Abhängigkeit der Lagerdauer

4.2.4 Schütt- und Rütteldichte

Die Schüttdichte der hergestellten Pulver wird nach DIN ISO 697 (1984) ermittelt. Die Vorgehensweise zur Bestimmung der Schüttdichte ist in dieser Norm und bei Pollak (2009) ausführlich beschrieben.

Die Rütteldichte wird mit Hilfe eines Messzylinders ermittelt. Eine bestimmte Menge an Pulverprobe (ca. 50 ml) wird in einen vortarierten Messzylinder mit Hilfe eines Trichters gegeben. Danach wird der Messzylinder mit der Probe solange gerüttelt, bis das Volumen konstant ist. Nach der Wägung der Masse des Pulvers und der Ablesung des Endvolumens kann die Rütteldichte bestimmt werden.

Die Bestimmungen der Schütt- und Rütteldichte werden mindestens zweimal durchgeführt, wobei die Differenz zwischen den Ergebnissen nicht mehr als 5 % des Mittelwertes betragen soll. Als Ergebnis wird das arithmetische Mittel beider Bestimmungen angegeben.

4.2.5 Fließfähigkeit

Die Fließfähigkeit der Pulver wird mit einer Ringscherzelle bestimmt. Die Probe des Schüttguts wird in einem Zylinder mit der Verfestigungsspannung (σ_1) belastet (Abb. 4.11). Die Probe wird so verdichtet, dass die begrenzenden Seitenwände entfernt werden können. Die verfestigte Probe kann nun auf ihre Druckfestigkeit (σ_c) überprüft werden. Tritt ein Bruch der Probe ein, beginnt die Probe an dieser Stelle zu fließen.

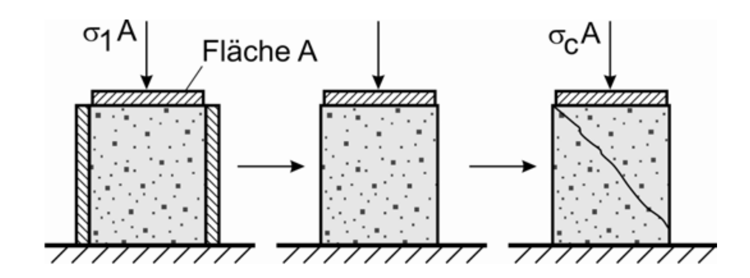


Abb. 4.11: Einachsiger Druckversuch (Schulze, 2006)

Jedes Pulver hat eine spezifische Fließgrenze, da der Bruch erst bei Überschreitung der für das Schüttgut charakteristischen Druckfestigkeit auftritt. Der Quotient aus Verfestigungsspannung und Druckfestigkeit ergibt eine Kennzahl, den sogenannten ffc-Wert für die Fließfähigkeit (Gl. 2).

$$fcc = \frac{\sigma_1}{\sigma_c} \qquad \text{Gl. 2}$$

Je größer ffc ist, desto besser fließt das Schüttgut. Das Fließverhalten eines Pulvers wird anhand des ffc-Wertes folgendermaßen nach Schulze (2006) eingeteilt:

ffc < 1	nicht fließend
1 < ffc < 2	sehr kohäsiv
2 < ffc < 4	kohäsiv
4 < ffc < 10	leicht fließend
10 > ffc	frei fließend

Das Ringschergerät (Abb. 4.12) besteht aus einer ringförmigen Probenzelle, in die das Pulver eingefüllt wird. Die Probenzelle wird mit einem Deckel belastet. Um das Schüttgut verschiedenen Normalspannungen (σ_n) auszusetzen, wird der Deckel mit verschieden großen Gewichten beaufschlagt. Mit Hilfe von zwei Zugstangen wird der Deckel in eine Drehung versetzt, und die jeweiligen Kräfte K_1 und K_2, die über einen definierten Hebelarm ein Drehmoment ausüben, gemessen. Aus dem Verhältnis von Drehmoment und Widerstandsmoment der Schüttung lässt sich die im Schüttgut auftretende Schubspannung bestimmen. Beim Anscheren wird die Probe definiert belastet und anschließend der Deckel verdreht, bis das Schüttgut einen stationären Zustand erreicht hat, das heißt bis die aufzubringende Kraft für die Bewegung des Deckels konstant bleibt. Es wird in diesem Fall von stationärem Fließen gesprochen (Palzer, 2000; Schulze, 2006). (AiF-Projekt 15222, 2009).

Die Messungen wurden am Lehrstuhl für Verfahrenstechnik disperser Systeme der Technischen Universität München durchgeführt.

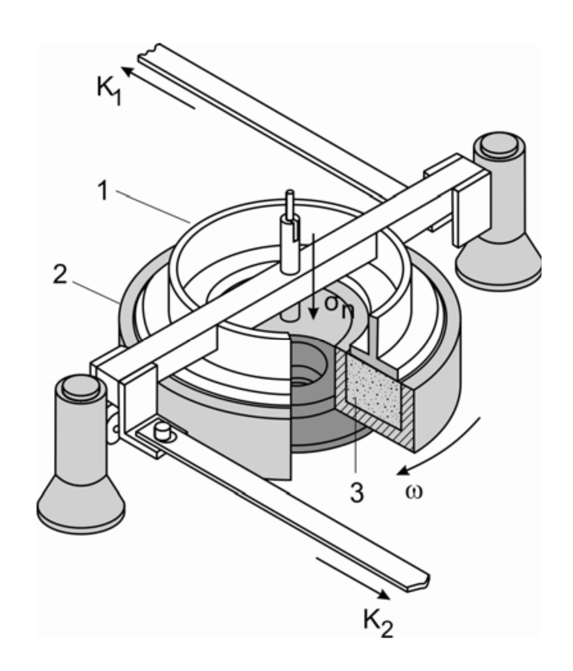


Abb. 4.12: Ringschergerät (Hersteller Dr.-Ing. Schulze): 1 Deckel, 2 Scherzelle, 3 Schüttgut, K_1, K_2 Scherkräfte, σ_n Normalkraft, ω Drehrichtung der Scherzelle

4.2.6 Kompaktierungsverhalten

Der Kompaktierungstest beschreibt das Verhalten des Pulvers bei äußerer Belastung (z.B. Transport, Lagerung). In der vorliegenden Arbeit wird das Kompaktierungsverhalten qualitativ analysiert. Um die Anfälligkeit für Kompaktierung der Pulver zu untersuchen, werden 50 g der Probe in einen Kompaktierungsbehälter gegeben und während 144 h stufenweise mit Gewicht belastet. Die ersten 48 h wird das Pulver mit einem 500 g Gewicht, die folgenden 48 h mit 1000 g und die letzten 48 h mit 1500 g belastet. Die Proben werden bei einer Temperatur von 23 ± 2°C und einer relativen Luftfeuchte von 45 ± 5% gelagert. Zur Beurteilung des Kompaktierungsverhaltens wird die Last entfernt und das Pulver leicht herausgedrückt. Die Proben, die nach dem Herausdrücken wieder in lockeres Pulver zerfallen, werden mit „keiner Kompaktierung (KK)“ gekennzeichnet. Die Proben, die zuerst in größere Bruchstücke und nach einer leichten Erschütterung in kleine Partikel zerfallen, werden als „geringe Kompaktierung“ (GK) bezeichnet. Wenn die Probe nach einer Erschütterung nur in größere Bruchstücke zerfällt, wird sie als „bleibende Kompaktierung (BK)“ gekennzeichnet (Abb. 4.13).

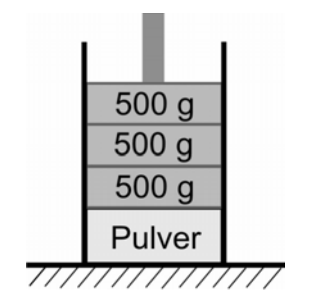


Abb. 4.13: Pulverproben zur Einteilung des Kompaktierungsverhaltens

4.2.7 Partikelgrößenverteilung

Die Partikelgrößenverteilung der hergestellten Pulver wird mit einem Mastersizer 2000 von Malvern nach dem Prinzip der Laserstreulichtmessung bestimmt. Die Laserstreulichtmessung beruht auf den Prinzipien der Brechung, Reflexion und Beugung von Lichtstrahlen beim Auftreffen auf die Materie. Der Messbereich des Instruments liegt zwischen 0,02 und 2000 µm. Die Abb. 4.14 zeigt den schematischen Aufbau eines Laserbeugungsspektrometers.

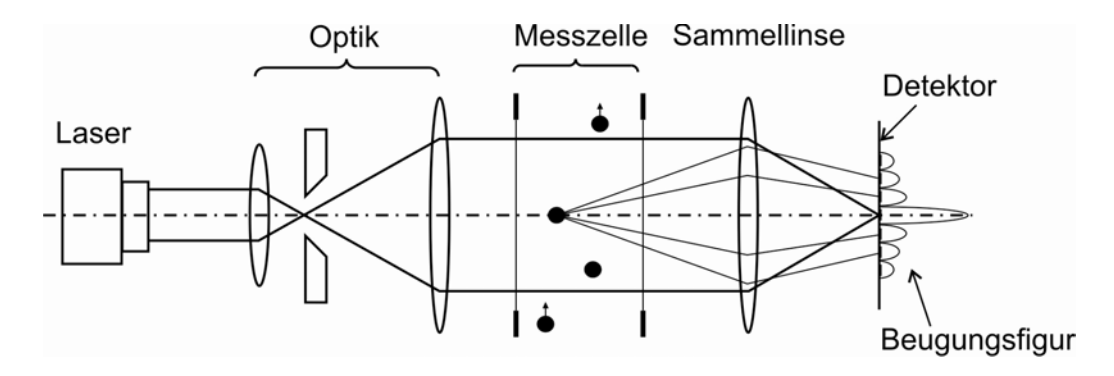


Abb. 4.14: Schematische Darstellung eines Laserbeugungsspektrometers (ISO, 2000)

Für die Messung kann die Probe mit Hilfe von Druckluft trockendispergiert oder mit einem Lösungsmittel nassdispergiert werden. Die zu untersuchenden Malzpulverpartikel werden mit 2 bar trockendispergiert. Eine Pulverprobe wird über eine Rüttelrinne gleichmäßig in eine Injektordüse gefördert. Dort wird das Pulver angesaugt und durch die Messzelle geleitet. Als Lichtquelle dient ein Laserstrahl, der mittels eines optischen Systems aufgeweitet wird. Der aufgeweitete Laserstrahl wird von dem zu vermessenden Partikel passiert und abhängig von der Größe und Form des Partikels wird ein charakteristisches Beugungsbild erzeugt. Der Laserstrahl wird danach mit Hilfe einer Sammellinse gebündelt. Die Sammellinse sorgt dafür, dass die Beugungsbilder unabhängig von der Position der Partikel im Messvolumen immer dieselbe Position auf dem Detektor einnehmen. Die ungebeugten Laserstrahlen werden dabei im „blinden" Mittelpunkt des Detektors (Brennpunkt) fokussiert. Die Intensität des gebeugten Lichtes wird von dem Detektor, der in der Brennebene der Sammellinse positioniert ist, erfasst und vom Computer ausgewertet. Die Intensität des Beugungsbildes nimmt proportional mit der Anzahl der Partikel gleicher Größe zu. Ein Detektor erfasst die gebündelten Beugungsspektren, wandelt sie um und leitet sie an ein Rechnersystem weiter. Dort werden die Signale in die entsprechende Partikelgrößenverteilung ausgewertet Bei der Berechnung der Partikelgrößenverteilung aus dem Beugungsbild, stehen verschiedene Methoden zur Verfügung (ISO 13320-1, 2000). Die Berechnung der Beugungsbilder der Malzpartikel erfolgt mit Hilfe der Näherung nach der Fraunhofer Gleichgröße. Eine wichtige Voraussetzung für die Berechnung nach Fraunhofer ist die Annahme, dass die Partikel

sphärisch und opak sind. Dies kann jedoch nur für Partikel mit einem Durchmesser von 1 µm oder mehr angenommen werden, da die Streulichtintensität bei Partikeln kleiner 1 µm stark variiert. Ein weiterer Grund für die Verwendung der Fraunhofer Näherung ist, dass sowohl der Brechungsindex als auch der Absorptionsindex der erzeugten Malzpartikel unbekannt sind, und bei der Fraunhofer Methode im Gegensatz zur Mie-Theorie diese Werte für die Berechnung nicht notwendig sind. Der Computer errechnet ein Partikelkollektiv aus idealen Kugeln, welches ein solches Beugungsmuster erzeugen würde. Der Durchmesser eines Partikels lässt sich bei bekanntem Beugungsbild bestimmen. Das Ergebnis einer Bestimmung der Partikelgrößenverteilungen sind Zählungen von Partikeln, deren Volumen jeweils in einem vorgegebenen Intervall liegt. Aus den Ergebnissen der Zählungen berechnet die Software eine Summen- und Dichteverteilung in Abhängigkeit der Partikelgröße (Malvern Intruments, 1999). In der vorliegenden Arbeit werden ausschließlich die Verteilungssummenkurven (Q_3 in Vol.-%) dargestellt, um Missverständnisse bei der Interpretation der Dichteverteilungen zu vermeiden (Sommer, 2000). Die Breite der Partikelgrößenverteilung wird mit Hilfe der dimensionslosen Kennzahl „span“ charakterisiert (Gl. 3).

$$\text{span} = \frac{d_{90,3} - d_{10,3}}{d_{50,3}} \qquad \text{Gl. 3}$$

Die Durchmesser $d_{50,3}$ sind die Medianwerte der Verteilung, das heißt, dass 50 Vol.-% des Partikelkollektives eine Durchmesser kleiner als eben dieser Durchmesser haben. Die Erklärung von $d_{10,3}$; und $d_{90,3}$ ist entsprechend.

4.2.8 Partikelmorphologie

Die Morphologie der Pulverpartikel wurde mit einem Raster-Elektronenmikroskop (REM) LEO Gemini 1530 untersucht. Rasterelektronenmikroskope erlauben bis zu 300000-fache Vergrößerungen, bei einem 1000-fachen verbesserten Auflösungsvermögen (bis ca. 1 nm) gegenüber Lichtmikroskopen (Ude, 2002). Die Rasterelektronenmikroskopie beruht auf der Detektion der von einer Oberfläche emittierten Elektronen. Um kleinere Strukturen sichtbar zu machen, ist eine Strahlung von kürzerer Wellenlänge erforderlich. Elektronen haben eine deutlich kürzere Wellenlänge als das sichtbare Licht und können dadurch für die Betrachtung sehr kleiner Entfernungen genutzt werden.

Die Abb. 4.15 zeigt den schematischen Aufbau eines Rasterelektronenmikroskopes. Die Elektronenkanone (Glühkathode) sitzt oben und emittiert Elektronen. Dieser Elektronenstrahl wird im Vakuum mit einer lochblendenähnlichen Anode auf nahezu Lichtgeschwindigkeit beschleunigt. Die ringförmigen Elektromagnete bündeln den Elektronenstrahl, ähnlich wie Linsen in einem Lichtmikroskop. Kreuzförmig

angeordnete Ablenkspulen helfen den Elektronenstrahl über das Präparat zu lenken und zu führen. Der haarfeine Elektronenstrahl schlägt nun selbst Sekundärelektronen aus der Oberfläche der Probe, die von einem seitlich angebrachten Detektor aufgefangen und in einem Verstärker vervielfacht werden. Durch dieses Abscannen entsteht ein hochaufgelöstes vergrößertes Bild der Probe.

Proben, die mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht werden sollen, müssen elektrisch leitfähig sein. Aus diesem Grund wird die Oberfläche der Malzextrakt-partikel vor der Untersuchung mit Gold bedampft. Die Schicht muss dünn genug sein, damit sie sich der Oberflächenform anpassen kann. Die Schicht darf keine Strukturen ausfüllen oder überdecken. Zusätzlich zur Leitfähigkeit müssen die Proben vakuumbeständig sein, da der Messraum bei dem hier verwendeten Gerät für den Elektronenbeschuss zunächst evakuiert werden muss. Die Proben, die zu viel Flüssigkeit enthalten oder die bei niedrigem Druck verflüssigen oder verdampfen, sind für die Untersuchung ungeeignet.

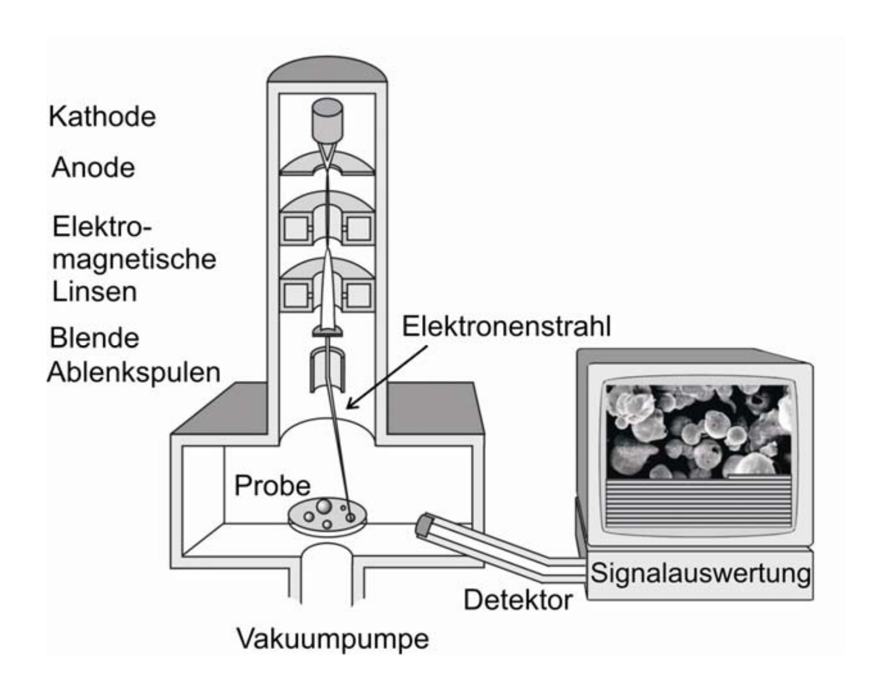


Abb. 4.15: Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops Föcker (2004)

4.3 Chemische Analysen

4.3.1 Wassergehalt

Der Wassergehalt des flüssigen und des pulverförmigen Malzextraktes ist ein wichtiges Qualitätskriterium. Er ist direkt mit der Wasseraktivität (A_W-Wert) verbunden, die wiederum mit der Lagerfähigkeit und mikrobiologischen Belastbarkeit der Substanzen zusammenhängt. Mit der Kenntnis des Wassergehaltes des Ausgangs- und Endproduktes kann die Massenbilanz der Trocknungsprozesse ermittelt werden. Aus diesem Grund ist eine präzise Bestimmung des Wasser-gehaltes wichtig. Einige Methoden zur Bestimmung des Feuchtegehaltes sind Trocknungsverfahren (Kirk, 1996), refraktometrische Verfahren (DIN10752, 1992; Matissek, 2006) und chemische Verfahren (Karl Fischer Titration). Die Trocknungs-verfahren (im Vakuum sowie bei Umgebungsdruck) sind für Malzextrakt ungeeignet, da bei Erhitzung die Maillard-Reaktion stattfindet und das System chemische Veränderungen erfährt. Auf diese Weise werden in der anschließenden Wägung Wasser, Kohlendioxid und Aromastoffe ermittelt. Das refraktometrische Verfahren ist für die Bestimmung des Wassergehaltes des flüssigen Malzextrakts geeignet, aber nicht für das Pulver. Das Karl Fischer Verfahren oder die Karl Fischer Titration eignet sich für eine präzise Bestimmung des Wassergehaltes von flüssigem sowie von pulverförmigem Malzextrakt. Mit dieser Methode wird chemisch der Gesamt-wassergehalt (das freie und das gebundene Wasser) erfasst (Fischer, 1935; Schöffski, 2000; Kirk, 1996).

Für die Wassergehaltbestimmung des Malzextraktes muss die zuckerhaltige Substanz gelöst werden. Für diese Methode wird in der Regel Methanol als Lösungsmittel verwendet. Da sich zuckerhaltige Stoffe schwer in reinem Methanol lösen, wurde HYDRANAL®-Methanol rapid und HYDRANAL®-Formamid dry der Firma Sigma Aldrich im Verhältnis 1:1 als Lösungsmittel eingesetzt. Zusätzlich wird ein Doppelmantel-Gefäß verwendet, um das Behältnis zu beheizen und dadurch die Löslichkeit des Malzextraktes zu begünstigen. Die Messungen werden mit einem temperierten Karl-Fischer-Titrator (870 KF Titrino plus Metrohm) bei 45°C durchgeführt. Als Titrant wird HYDRANAL®-Composite 5 (1 ml = ca. 5 mg H_2O) der Firma Sigma Aldrich verwendet. Das Composite 5 enthält Iod, Schwefeldioxid und eine Base (Pyridin). Diese Substanzen nehmen an der Reaktion teil. Dabei ist wichtig zu beachten, dass der Titer (Faktor, der die Nennkonzentration einer Maßlösung an die effektive Konzentration anpasst) an die Titrierlösung angepasst wird. Der Titer wird mit Hilfe eines Wasserstandards (HYDRANAL®-Eichstandard 5) bestimmt. Die Einstellungen für Bestimmung sind: Abschaltkriterium (Drift) < 20 µL/min, Polspannung (End Point) 250 mV und Rührzeit 1 bis 2 min.

Zur Beginn jeder Wassergehaltbestimmung wird eine Vortitration, auch „Konditionierung“ genannt, durchgeführt, um ein wasserfreies Lösungsmittel und trockene Titrierzelle sicherzustellen. Anschließend wird die Probe eingewogen, in die Zelle gegeben, durch Rühren vollständig gelöst und anschließend titriert. Alle Messungen werden je nach Reproduzierbarkeit und Standardabweichung mindestens zweimal durchgeführt. Der Wassergehalt wird aus der Menge des verbrauchten Titriermittels (V_{TM}), dessen Titer (C) und der Einwaage an Malzextrakt (m) nach Gl. 4 berechnet (Schöffski, 2000) und automatisch am Bildschirm des Gerätes gezeigt.

$$W = \frac{V_{TM} \cdot C}{m \cdot 10} \qquad \text{Gl. 4}$$

W : Feuchtegehalt [Gew.-%]
V_{TM} : Menge des verbrauchten Titriermittels [ml]
m : Einwaage [mg]
C : Titer [mg/ml]
10 : Prozentfaktor

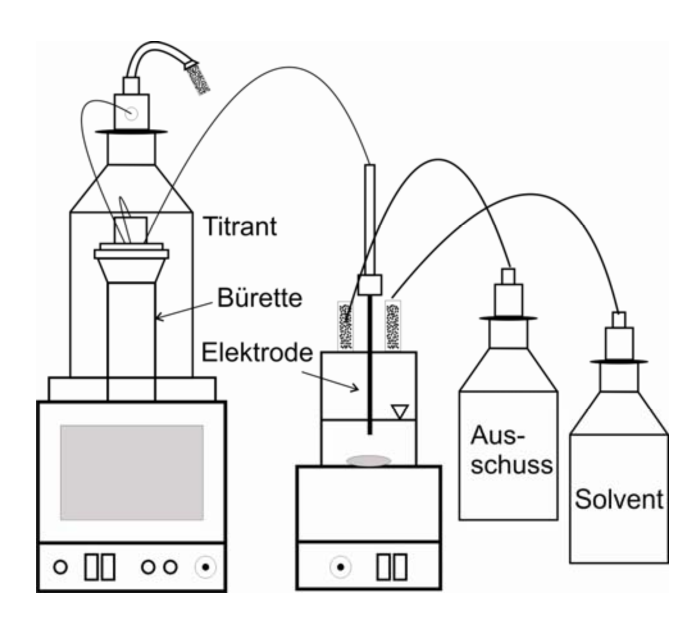


Abb. 4.16: Karl Fischer Titrator

Die Bestimmung des Wassergehaltes erfolgt in Anwesenheit von Schwefeldioxid, Iod, einer Base und Methanol (Matissek, 2006). Nach Bruttel (2006) kann die Karl Fischer-Reaktion in methanolischer Lösung wie folgt formuliert werden:

$$SO_2 + CH_3OH + [RN] \longrightarrow [RHN]^+[SO_3CH_3]^- \qquad \text{Gl. 5}$$

$$H_2O + I_2 + [RHN]^+[SO_3CH_3]^- + 2RN \longrightarrow [RHN]^+[SO_4CH_3]^- + 2[RHN]^+ + 2I^- \qquad \text{Gl. 6}$$

Das gelbbraune Iod (I_2), wird dabei zum farblosen Iodid (I^-) reduziert. Bei diesem Vorgang wird Wasser umgesetzt. Der Titrationsendpunkt wird elektrometrisch (bivoltametrisch) detektiert und kann visuell erkannt werden, da sich bei einem Iodüberschuss die Lösung gelb bis braun verfärbt.

4.3.2 pH-Wert

Der pH-Wert wird gemäß der potentiometrischen Methode nach MEBAK II 2.17 (MEBAK, 1993) bestimmt. Die Probe wird auf 12 Gew.-% TS verdünnt und während der Messung mit einem Magnetrührer homogenisiert.

4.3.3 Stickstoffgehalt

Der Stickstoffgehalt von Malzextrakt (flüssig oder pulverförmig) wird nach Kjeldahl (MEBAK, 1993; MEBAK, 1997; Matissek, 2006) bestimmt. Der erhaltene Wert des Stickstoffgehaltes wird mit dem Proteinfaktor 6,25 (Faktor für Getreide) multipliziert. Daraus resultiert der Gehalt an Eiweiß. Die Maillard-Reaktion hat keinen Einfluss auf den Stickstoffgehalt, da die Produkte dieser Reaktion auch stickstoffhaltig sind. Dabei ist es wichtig den Gesamtstickstoffgehalt zu überwachen, weil es zu den Ausfällungen von Eiweißen kommen kann, welche die Qualität des Extraktes negativ beeinflussen können.

Die Analysen wurden bei Prof. T. Becker, TU München, Freising - Weihenstephan durchgeführt.

4.3.4 Zuckerspektrum

Die Analyse des Zuckerspektrums wurde nach der Methode MEBAK III 3.2 mittels HPLC (MEBAK, 1996) bestimmt.

Bei der Hochleistungs-Flüssigchromatographie in Säulen (engl. High Performance Liquid Chromatography, HPLC) dient eine Flüssigkeit als mobile Phase; als stationäre Phase werden Feststoffe oder Flüssigkeiten eingesetzt. Die Methode ermöglicht schwerflüchtige oder thermisch instabile Stoffe und Stoffgruppen zu trennen. Diese Methode liefert analog zur Gaschromatographie qualitative und quantitative Aussagen in einem Analysengang. Die Abb. 4.17 zeigt den schematischen Aufbau einer HPLC Anlage.

Mit Hilfe der Methode wird der Gehalt der vergärbaren Zucker wie Glucose, Fructose, Maltose und Maltotriose bestimmt. Bei der Maillard-Reaktion reagieren reduzierende Zucker mit Aminosäuren. Daher kann durch Messung des Zuckergehaltes im Malzextrakt vor und nach der Behandlung (Versprühen) das Fortschreiten der Maillard-Reaktion beobachtet werden.

Die Bestimmungen wurden von einem externen Labor durchgeführt.

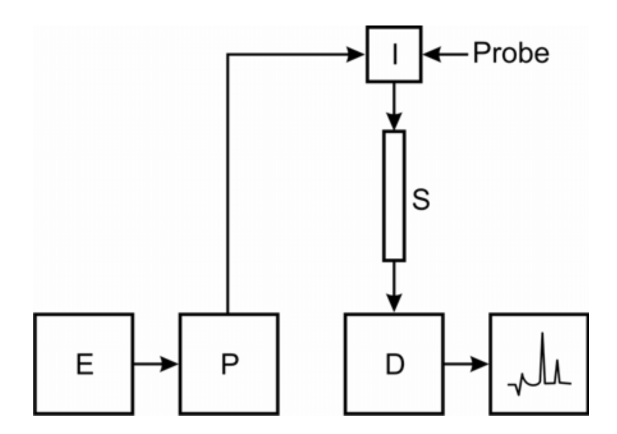


Abb. 4.17: Schematischer Aufbau einer HPLC-Anlage. „E“ Elutionsmittelreservoir, „P“ Pumpe (Elutionsmittelfördersystem), „I“ Injektor (Probenschleife), „S“ Trennsäule, „D“ Detektor (Matissek, 2006)

4.3.5 Aromastoffe

Die Menge an Aromastoffe, Streckeraldehyde und 2-Furfural, werden mit Hilfe der Gaschromatographie (GC) untersucht. Dieses Verfahren dient zur Trennung flüchtiger Verbindungen, die in einem Gasstrom über/durch die in einem langen, dünnen Rohr fixierte stationäre Phase strömen (Matissek, 2006). Abb. 4.18 zeigt den schematischen Aufbau einer GC-Trennung.

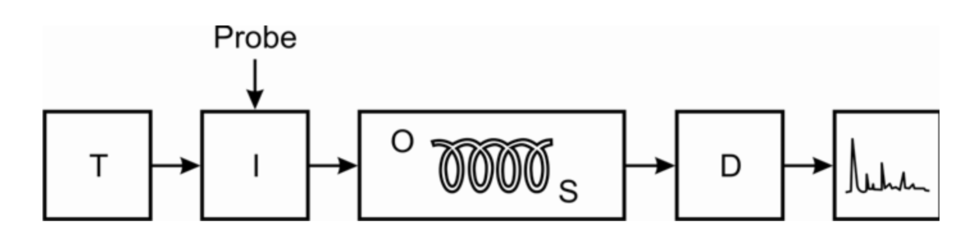


Abb. 4.18: Schematischer Aufbau für eine GC-Trennung. „T“ Trägergasversorgung, „I“ Injektor, „S“ Trennsäule, „O“ Säulenofen, „D“ Detektor (Matissek, 2006)

Die Bestimmungen in Rahmen dieser Arbeit wurden von einem externen Labor durchgeführt.

4.3.6 Thiobarbitursäurezahl (TBZ)

Die Thiobarbitursäurezahl (TBZ) ist eine Kennzahl für eine Temperaturschädigung und zur Überwachung der Maillard-Reaktion. Die Bestimmung wird nach der Methodenvorschrift laut MEBAK II 2.4. durchgeführt.

Die Analysenvorschrift ist exakt einzuhalten. Der Malzextrakt wird im Massenverhältnis 1:4 mit destilliertem Wasser verdünnt, so dass die Absorption bei 448 nm nach der Reaktion mit essigsaurer Thiobarbitursäure im Bereich von 0,1 bis 0,5 liegt. Für den Leerwert werden 10 ml der Untersuchungslösung mit 5 ml einer 90 %-igen Essigsäure in einem Reagenzglas versetzt. Für den Hauptwert werden 10 ml mit

5 ml essigsaurer Thiobarbitursäure (0,288 g 2-Thiobarbitursäure in 100 ml 90 %-iger Essigsäure) versetzt. Die Reagenzgläser werden in Alufolie eingewickelt und kräftig geschüttelt. Danach werden die Reagenzgläser 70 Minuten im Wasserbad bei 70°C gebrütet. Nach Ablauf der Reaktionszeit werden die Reagenzgläser sofort im Eisbad auf 20°C abgekühlt. Haupt- und Leerwert werden unverzüglich photometrisch bei 448 nm im Vergleich zu destilliertem Wasser gemessen. Die Thiobarbitursäurezahl kann nach Gl. 7 bestimmt werden:

$$TBZ = (A_H - A_L) \cdot 10 \cdot f \qquad \text{Gl. 7}$$

TBZ : Thiobarbitursäurezahl [-]
A_H : Absorption des Hauptwertes bei 448 nm [-]
A_L : Absorption des Leerwertes bei 448 nm [-]
f : Verdünnungsfaktor = 10

4.3.7 Antioxidative Kapazität

Die Bestimmung der antioxidativen Kapazität im flüssigen Malzextrakt und im Malzpulver wird mittels der DPPH-Messung durchgeführt. Das DPPH-Molekül (1,1-Diphenyl-2-picryl-hydrazyl) ist ein stabiles freies Radikal, das sich in Ethanol löst und dabei violett färbt. Diese Färbung ist auf das ungepaarte Elektron am Stickstoffatom zurückzuführen. Durch die Oxidation verschiedener Antioxidantien und Phenole wird das DPPH-Molekül reduziert und entfärbt sich gelb (Abb. 4.19).

Abb. 4.19: Strukturformel 1,1-Diphenyl-2-picryl-hydrazyl (DPPH) [violett] (links) und reduzierte DPPH-H (2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazin [gelb] (rechts)

Die DPPH-Messung wird im Elektronenspinresonanz-Spektrometer (ERS) durchgeführt, um die Radikalkonzentrationen direkt zu messen. Die Abb. 4.20 zeigt ein ERS-Spektrum von DPPH und dem Standard Mn^{2+}.

Der relative Signalwert der reinen DPPH-Lösung entspricht 100%, und beschreibt das Verhältnis der mittleren Amplituden des DPPH und der Standard Mn^{2+}-Lösung (Gl. 8). Die Absolutwerte der Messungen können nun mit den Relativwerten verglichen werden und prozentual dargestellt werden (Gl. 8).

$$\text{Relatives Signal} = \frac{\text{Signal DPPH}}{\text{Signal } Mn^{2+}} \qquad \text{Gl. 8}$$

Für die Messung muss jeweils eine frische DPPH-Lösung hergestellt werden. Die DPPH-Lösung und Probe werden in einem Verhältnis von 2,8 ml zu 0,2 ml vermischt. Nach genau einer Minute wird diese Mischung in das ESR gegeben und anschließend über 10 min gemessen. Für die Auswertung wird zunächst eine Kurve mit der prozentualen Abnahme der DPPH-Konzentration erstellt und anschließend die Fläche oberhalb des Graphen berechnet (Abb. 4.20, rechts). Das antiradikale Potential (ARP) wird auf die mögliche Gesamtfläche (100 %) bezogen. Je größer die ARP-Fläche ist, desto größer ist die antioxidative Kapazität. (AiF-Projekt 15222, 2009).

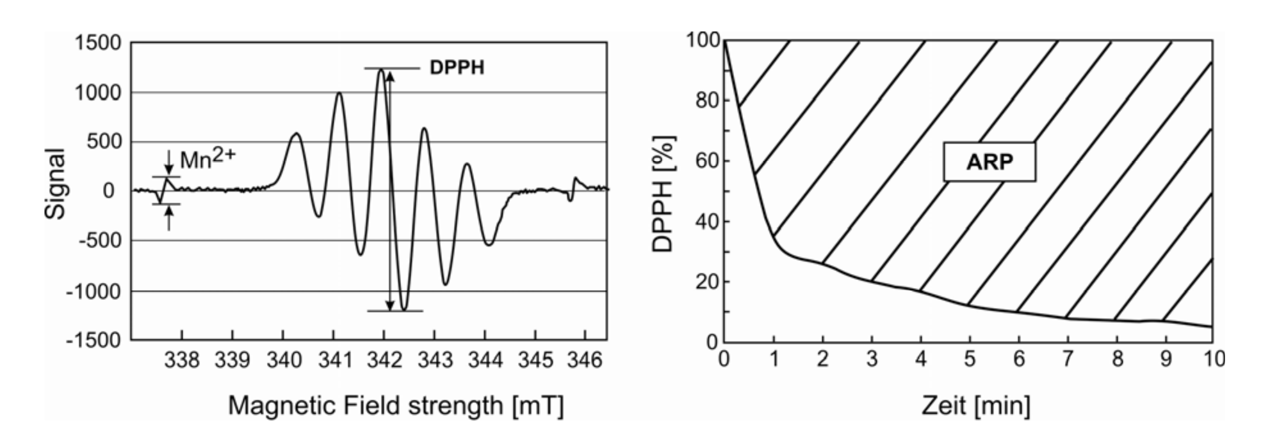


Abb. 4.20: DPPH-Spektrum im ESR (links), Auswertung des ARP (rechts)

Die Analysen wurden bei Prof. W. Back, TU München, Freising - Weihenstephan durchgeführt.

4.4 Untersuchung des Sorptionsverhaltens der Malzextraktpulver

Aus der Ermittlung der Sorptions- und Desorptionsisothermen der hergestellten Malzextraktpulver bei Umgebungs- und Sprühturmbedingungen (Temp. ca. 65°C) können zwei Aussagen getroffen werden: Erstens, bei welcher relativen Luftfeuchte das hoch hygroskopische Malzextraktpulver stabil und lagerungsfähig bleibt, und zweitens, welche relative Feuchtebedingungen im Sprühturm herrschen müssen, um ein trockenes Produkt zu erhalten. Die Kinetik des Sorptionsverhaltens in Abhängigkeit der Partikelform bzw. der Herstellungsverfahren wird zudem analysiert.

Die Sorptionsisotherme beschreibt die Wasseraufnahme eines Stoffes in Abhängigkeit der Umgebungsluftfeuchte und stellt die Beziehung zwischen Wassergehalt und Wasseraktivität bzw. relativen Luftfeuchte bei einer bestimmten Temperatur her (Mathlouthi, 2003). Die Wasseraktivität ist der Quotient aus dem Wasserdampfdruck über einer Stoffprobe (Lebensmittel) (p) und dem Wasserdampf-druck über reinem Wasser (p_0) ($A_w = p/p_0$); das heißt, die relative Erniedrigung des Dampfdruckes des gebundenen Wassers im Vergleich zum freien Wasser. Bei Annahme, dass sich Dampf wie ein ideales Gas verhält, ist die relative Luftfeuchte

gleich der Wasseraktivität. Diese Annahme wurde von Gal (1972) bestätigt. Es ist daher möglich, die Dampfdruckabsenkung infolge gebundener Feuchte in der Probe durch die relative Luftfeuchte (r.F.) zu beschreiben (Kessler, 1996).

Der A_w-Wert ist ein Maß des Gehaltes an ungebundenem und locker gebundenem Wasser und bezeichnet die Verfügbarkeit von Wasser in Lebensmitteln. Aus diesem Grund ist der A_w-Wert eine wichtige Größe für die Haltbarkeit von Lebensmitteln. Je mehr freies Wasser ein Lebensmittel enthält, umso schneller und leichter kann es verderben (A_w-Wert ca. 1). Das freie verfügbare Wasser ist für das Wachstum bzw. den Stoffwechsel von Mikroorganismen sowie für viele Enzyme, die Reaktionen katalysieren, von entscheidender Bedeutung (Fennema, 1993).

Wasser auf der Oberfläche eines Stoffs ist physikalisch oder chemisch gebunden. Adsorbiertes Wasser kann in monomolekularer Schicht oder als Multischicht vorliegen. Fünf Typen von Isothermen sind bei Brunauer (1940) beschrieben (Abb. 4.21).

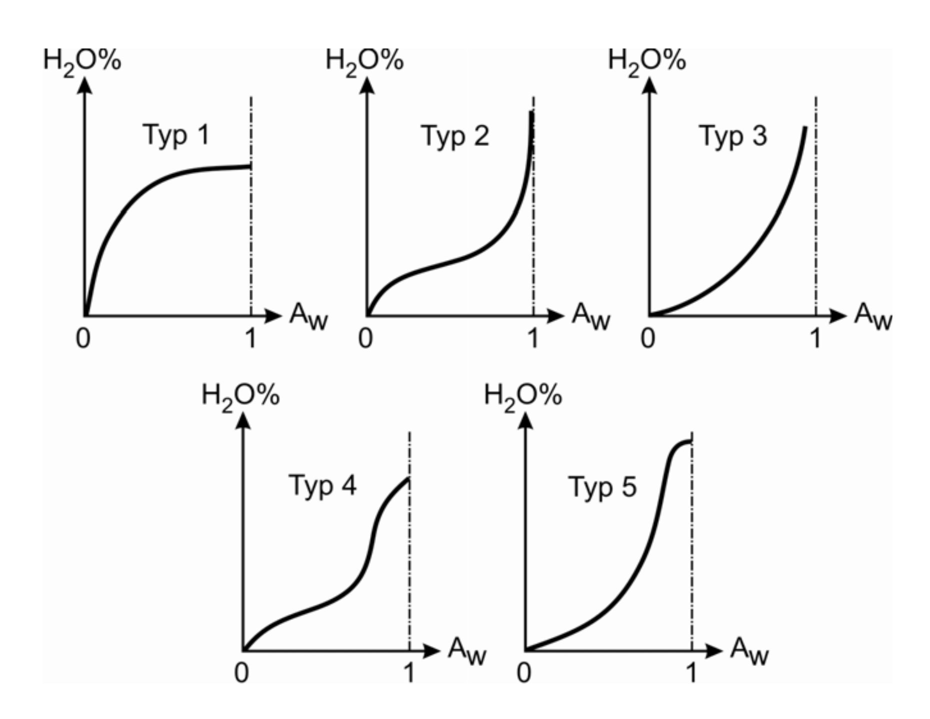


Abb. 4.21: Die fünf Typen von Isothermen nach BET (1938)

Der Typ 1 ist als Langmuir Isotherme bekannt. Dabei handelt es sich um eine Gasadsorption in monomolekularer Schicht im begrenzten Volumen von Leerräumen eines porösen Stoffs. Typ 2 ist die Sigmoid Isotherme, welche in der Regel von löslichen Stoffen gezeigt wird, und eine asymptotische Tendenz hat, bei der der A_w-Wert gegen 1 geht. Typ 3 ist die Flory-Huggins Isotherme, welche z.B. die Adsorption eines Solvents oder eines Weichmachers wie Glycerin beschreibt. Die Isotherme nach Typ 4 beschreibt die Adsorption eines quellbaren hydrophilen Stoffs, welcher bis zu einem Maximum hydratisiert wird. Typ 5 wird als das B.E.T. (Brunauer, 1938) oder Mehrschicht-Adsorptionsisotherme benannt. Ein bekanntes

mathematisches Model, welches die Sorptionsisothermen interpretiert, ist das von Brunauer, Emmett und Teller (Brunauer, 1938). Dieses Modell basiert auf einer mehrfachen Adsorptionsschicht. Diese beschreibt die Gasadsorption an Aktivkohle und bezieht sich auf Isothermen vom Typ 2 und 3. Die Isothermen, die sich am häufigsten bei Lebensmitteln zeigen, sind die Typen 2 und 4.

Als Sorptionsverhalten wird die Eigenschaft eines Stoffs bezeichnet, Wasserdampf aus der Luft aufzunehmen oder abzugeben. Dies erfolgt, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist (Mahler, 1964). Die Wasseradsorption in Lebensmitteln ist der Vorgang, bei dem sich Wassermoleküle stufenweise und reversibel mit dem Lebensmittelstoff via Chemiesorption, physikalischer Adsorption und Multischichtkondensation verbinden. Eine Isotherme kann in der Regel in drei Bereiche aufgeteilt werden (Abb. 4.22). Der Abschnitt A gibt den Bereich der monomolekularen Belegung mit Wasser an. Dieser Abschnitt repräsentiert stark gebundenes Wasser mit einer Verdampfungsenthalpie, die höher als die reinen Wassers ist. Gebundenes Wasser ist an hydrophilen und polaren Gruppen der Lebensmittelstoffe (Kohlenhydrate, Proteine, usw.) sorbiert oder chemisch gebunden und kann nicht ausgefroren werden. Im Bereich B sind hauptsächlich Doppel- und Mehrfachmolekülschichten abgebildet. Hier sind die Wassermoleküle nicht so stark gebunden wie im Bereich A. Die Verdampfungsenthalpie ist etwas höher als die reinen Wassers. Das Wasser von Abschnitt C ist freies Wasser, welches sich in den Poren und Kapillaren befindet (Santanu, 2006; Kessler, 1996).

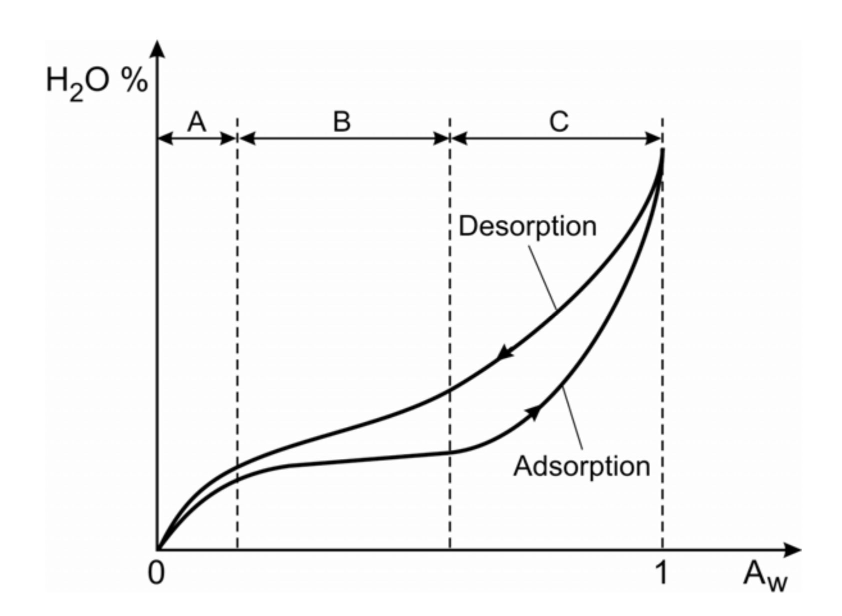


Abb. 4.22: Bereiche der Sorptionsisotherme (Santanu, 2006)

Fast alle Güter zeigen bei der Adsorption (Befeuchtung) und Desorption (Trocknung) bei gleicher relativer Luftfeuchte unterschiedliche Feuchtegehalte im Gleichgewichtszustand. Dieses Phänomen wird als Hysterese bezeichnet, welches bei verschiedenen Lebensmitteln mehr oder weniger stark ausgeprägt ist

4.4.1 Sorptionsisothermen

Für die Bestimmung der Sorptionsisothermen wird in einem abgeschlossenen, unterdruckfesten Gefäß (Exsikkator) über einem Medium eine bestimmte relative Luftfeuchte eingestellt (Tab. 4.1), wobei gelöste Stoffe wie Salze oder Zucker eine Dampfdruckabsenkung infolge osmotischer Kräfte bewirken (Kessler, 1996). Sie entziehen der Luft den Wasserdampf bis zum Gleichgewicht. Somit ist es möglich, über einer wässrigen Lösung mit bekanntem Wasserdampfdruck, der vom gelösten Stoff und dessen Konzentration abhängt, eine bestimmte relative Luftfeuchte einzustellen. Für diesen Zweck werden verschiedene gesättigte Salzlösungen, bekannten Dampfdrucks bei Raumtemperatur hergestellt.

Tab. 4.1: Gesättigte Salzlösungen zum Einstellen bestimmter relativer Luftfeuchten

	relative Luftfeuchte [%]	
Temperatur [°C]	25	
Salzlösung	Greenspan (1976)	Labusa (1985)
Lithiumchlorid	11,3	11,4
Kaliumacetat	22,5	23,7
Kaliumfluorid	30,9	--
Magnesiumchlorid	32,8	--
Kaliumcarbonat	43,2	--
Magnesiumnitrat	52,9	53,6
Natriumbromid	57,6	57,5
Kaliumiodid	68,9	69,0
Natriumchlorid	75,3	76,2
Kaliumchlorid	84,3	85,5
Kaliumnitrat	93,6	92,4
Kaliumsulfat	97,3	--

Für die Untersuchungen bei 65°C wird ein Klimaschrank der Firma Memmert verwendet, in welchen kontrolliert destilliertes Wasser eingespritzt wird, so werden die Feuchtebedingungen und die Temperatur konstant gehalten.

In die trockenen, leeren und gewogenen Petrischalen wird etwa 1 g des zu untersuchenden Pulvers (Anfangswassergehalt bekannt) hinzugefügt und anschließend in das Oberteil des Exsikkators (Abb. 4.23) bzw. in die Kammer des Klimaschranks gelegt.

Die Petrischalen werden mindestens 96 Stunden unter definierten Bedingungen aufbewahrt, bis sich das thermodynamische Gleichgewicht (Gewichtskonstanz) eingestellt hat. Danach wird der Endwassergehalt des Malzextraktpulvers mit Hilfe

des Karl-Fischer-Verfahrens bestimmt. Wenn die Probe nicht mehr pulverförmig ist wird der Endwassergehalt durch Wägung bestimmt. Ein Vorteil des Exsikkator-Verfahrens ist, dass mehrere Proben gleichzeitig analysiert werden können. Es werden pro Bedingung 3 Proben untersucht.

Mit den Ergebnissen werden die Diagramme der Sorptionsisothermen (relative Luftfeuchte bzw. A_w-Wert vs. g H_2O/100 TS) erstellt.

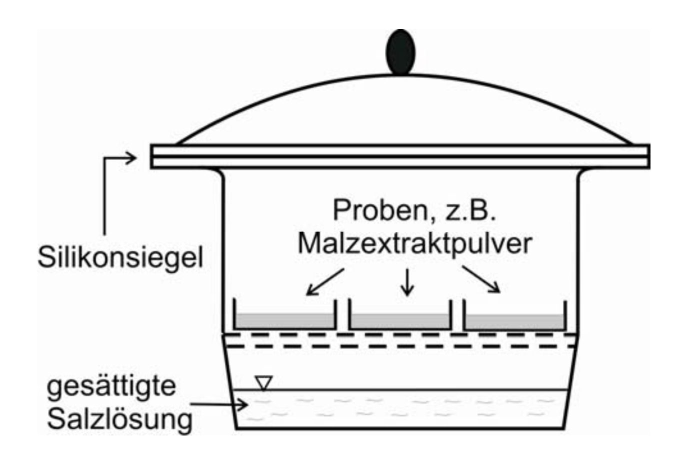


Abb. 4.23: Malzextraktpulver im Exsikkator bei einer definierten relativen Luftfeuchte

4.4.2 Desorptionsisothermen

Die Desorptionsisothermen werden nach dem gleichen Prinzip wie die Sorptions-isothermen ermittelt. Der Unterschied bei der Bestimmung der Desorptions-isothermen liegt darin, dass die Proben im ersten Schritt der höchsten relativen Luftfeuchte ausgesetzt werden und daraufhin die relative Luftfeuchte stufenweise verringert wird.

4.4.3 Sorptionskinetik

Um die Kinetik des Sorptionsvorganges zu bewerten, wird die Wasseraufnahme-geschwindigkeit bei Lagerung des Pulvers im Klimaschrank bei 30°C und 45% relativer Luftfeuchte bestimmt. Für die Versuche wird ein Klimaschrank der Firma Memmert mit 50 Litern Kapazität verwendet.

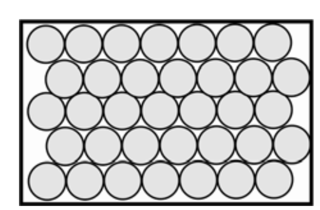
In einer Schale werden 5 g des Pulvers gewogen. Daraufhin wird das Gewicht wiederholt innerhalb der ersten Stunde alle 15 min und anschließend nach 2, 3, 4, 24, 48, 72 h bestimmt, bis ein konstantes Gewicht erreicht ist. Die Gewichtszunahme erfolgt durch das Wasser, welches das Pulver unter den eingestellten Klima-bedingungen aus der Umgebungsluft aufnimmt.

4.5 Bestimmung der Glasübergangstemperatur der Produktpulver

Viele pulverförmigen Lebensmittel haben die Tendenz bei falschen Lagerbedingungen und Temperaturen an Qualität und Stabilität zu verlieren. Stoffe, die in teilkristallinem oder amorphem (in hartem oder sprödem) Zustand vorliegen, können in einen gummiartigen Zustand übergehen und dabei verklumpen oder ihre Textur negativ verändern. Dieses Phänomen tritt im Bereich der Glasübergangstemperatur, Tg (Bhandari, 1997) auf. Die Abb. 4.24 zeigt ein PGSS-getrocknetes Malzextraktpulver im amorphen (Glaszustand) und im gummiartigen (zähplastischen) Zustand.

Abb. 4.24: PGSS-Malzextraktpulver im amorphen Zustand (links), und im gummiartigen Zustand (rechts)

Die Moleküle der amorphen Feststoffe befinden sich im Gegensatz zur kristallinen Form, nicht in einer regelmäßigen Gitterstruktur, sondern liegen ungeordnet vor. Man bezeichnet die amorphen Feststoffe auch als „feste Flüssigkeiten“. Die kristalline Form stellt in Allgemeinen die platzsparenste Möglichkeit der Molekülanordnung im Raum dar. Im amorphen Stadium hingegen sind die Molekülketten weniger dicht angeordnet, woraus ein größeres spezifisches Volumen resultiert (Abb. 4.25). Zusätzlich bietet die ungeordnete Struktur eine größere Angriffsfläche für Reaktionspartner, wodurch das amorphe Stadium leichter Wasser absorbieren kann (Bhandari, 2000).



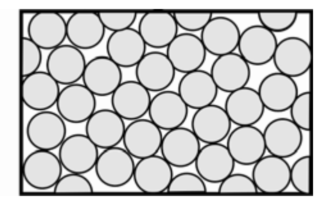


Abb. 4.25: Schematische Darstellung der kristallinen (links) und amorphen (rechts) Struktur

Wird einem amorphen Festkörper Energie in Form von Wärme zugeführt, erweicht er und tritt in einen „gummiartigen“ Zustand ein. Dabei nimmt die Viskosität schlagartig von 10^{12} - 10^{14} Pa·s auf 10^{6} - 10^{8} Pa·s ab, und der Stoff weist einen klebrigen Charakter auf (Bhandari, 2000). Der Raum in einer Polymermatrix, der nicht von

Polymerketten ausgefüllt ist, steigt beim Durchschreiten des Glasübergangs an. Die Moleküle sind im gummiartigen Zustand beweglicher und können sich mit steigender Temperatur besser bewegen. Dadurch wird der Raum zwischen den Ketten größer. Mit steigender Temperatur erreichen die Moleküle schließlich einen Punkt, an dem sie sich frei bewegen können. Dies führt dazu, dass der Stoff immer weicher wird, bis er schließlich in den flüssigen Zustand übergeht (Nelson, 1992).

Der Glasübergang ist normalerweise bei amorphen Stoffen zu beobachten. Es wird vermutet, dass pulverförmiger Malzextrakt aus amorphen Stoffen besteht und infolgedessen einen Glasübergang aufweist. Dieser Effekt ist nicht erwünscht. Aus diesem Grund ist die Kenntnis der Glasübergangstemperatur eine wichtige Größe für die Festlegung der Lagerbedingungen bzw. der Parameter für die Weiterverarbeitung.

Die Bestimmungen der Glasübergangstemperatur werden in einem Differenzkalorimeter (Differential Scanning Calorimeter) DSC 131 Evo der Firma Setaram durchgeführt. Bei der DSC wird bei chemischen und physikalischen Stoffumwandlungen die dazu benötigte Wärmemenge bestimmt. Die DSC besitzt zwei Messzellen, die in Referenz- sowie Probenzelle unterschieden werden. Die Referenzzelle bleibt leer und in die Probenzelle können sowohl flüssige als auch feste Stoffe eingefügt werden (Abb. 4.26).

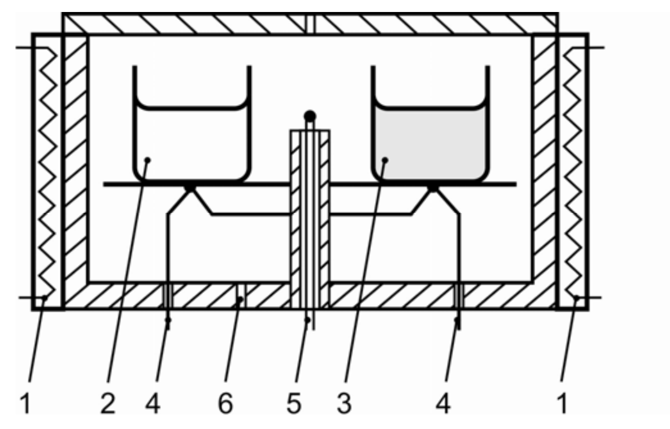


Abb. 4.26: Schematische Darstellung des DSC

Beim Ablauf des Experiments werden beide Zellen mit der gleichen konstanten Heizrate ($\partial T / \partial t$) erwärmt. Zum Erwärmen der Probe wird jedoch ein höherer Wärmestrom benötigt als zur Referenzprobe. Daher zeigt das DSC einen konstanten Wärmestromunterschied an. Beim Erreichen des Glasüberganges steigt die Wärmekapazität des zu messenden Stoffes an und damit auch der Wärmestrom (Abb. 4.27).

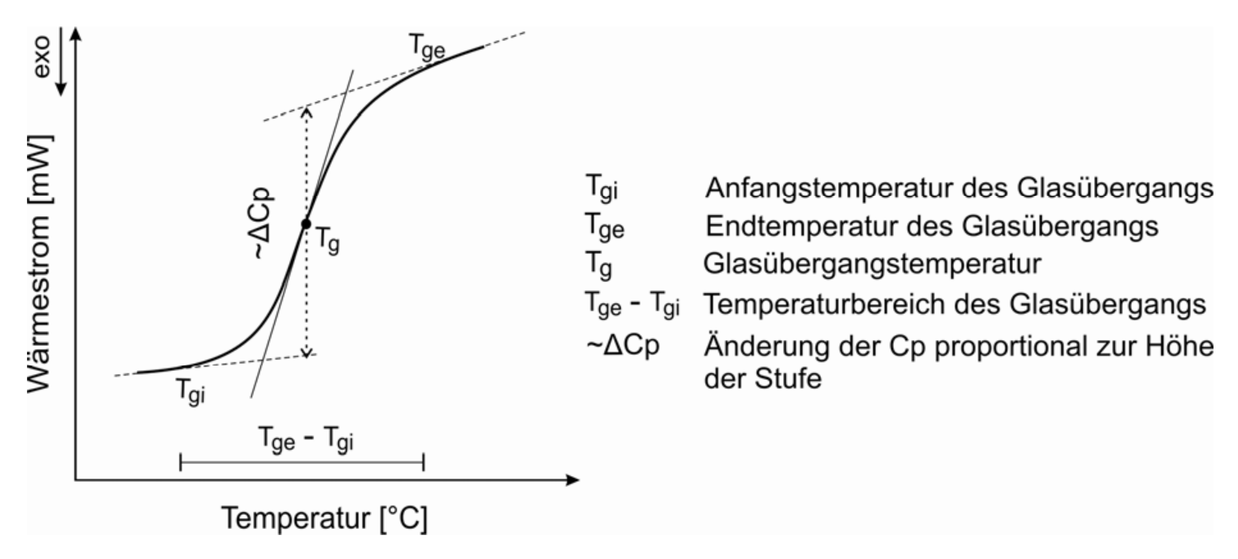


Abb. 4.27: Charakteristischer Verlauf des DSC-Wärmestroms beim Glasübergang (Höhne, 2003)

Als Zellen werden 30 µl Einweg-Aluminiumtiegel verwendet. Zur Vermeidung von Reaktionen innerhalb der DSC-Messzelle findet die Spülung des Probenraums mit Inertgas (Stickstoff) statt (Setaram, 2008). Vor jeder Messung ist man aufgefordert, ein Temperaturprofil für die zu untersuchende Probe aufzustellen. Das Temperaturprofil beinhaltet die Starttemperatur, die Heiz- und Kühlrate, die Länge der Haltezeit bei entsprechenden Temperaturen, sowie die Endtemperatur. Gemäß Literaturangaben ist bei der DSC-Messung als Start und Endtemperatur die Temperatur zu wählen, die ca. 50°C über und unter dem Effekt (Glasübergang) liegt (Ehrenstein, 2003). Es ist daher vor dem Erstellen des Temperaturprofils abzuschätzen, in welchem Temperaturintervall sich der Glasübergang der Probe befindet.

Zum Aufheizen der Messzelle dienen elektrische Heizelemente. Da die Kühltemperatur die Raumtemperatur bei Weitem unterschreitet, kommt zur Kühlung des Ofens am DSC-Messgerät ein mit flüssigem Stickstoff gefüllter Behälter zum Einsatz. Dieser hat eine Kapazität von 1,5 Litern und wird zur Aufrechterhaltung der Kühlleistung kontinuierlich aufgefüllt.

Die Methode zur Messung der Glasübergangstemperatur mittels DSC wurde im Rahmen dieser Arbeit entwickelt. Als Erstes wurde die optimale Heizrate (K/min) und das Temperaturprofil (Heiz,- und Kühlvorgängen) anhand von reinen Bestandteilen des Malzpulvers, wie Glucose, Fructose, Maltose und Maltotriose, deren Glasübergangstemperatur bereits bekannt ist, ermittelt. Sowohl die Heizrate als auch das Temperaturprofil sind für die Genauigkeit der Messergebnisse entscheidend. Die Heizrate hat einen großen Einfluss auf die Auswertung der Glasübergangstemperatur und das Temperaturprofil beeinflusst die Umwandlungsvorgänge vor und nach dem Glasübergang.

Für die Bestimmung der Glasübergangstemperatur der kristallinen Stoffe, wurde die Probe zunächst bei einer Heizrate von 20 K/min bis zu 20°C über ihren Schmelzpunkt aufgeheizt und anschließend schlagartig bei maximaler Kühlrate (ca. 60 K/min) bis zu 50°C unter die theoretische Glasübergangstemperatur abgekühlt. Während der schnellen Abkühlung erstarrt der geschmolzene Kristall amorph (Abb. 4.28). Bei einem zweiten Aufheizen ist ein Glasübergang zu erkennen. Bei der Aufheizung wird ein Sprung der Wärmekapazität gemessen und somit auch die Glasübergangstemperatur festgestellt. Dabei es ist wichtig, eine geeignete Heizrate auszuwählen. Um eine optimale Heizrate zu ermitteln, wurde der Glasübergang des Glucosepulvers bei unterschiedlichen Heizraten von 5, 10 und 20 K/min gemessen. Eine bessere Auflösung und Genauigkeit wurde mit einer Heizrate von 10 K/min erreicht. Bei einer Heizrate von 5 K/min konnte der Glasübergang nicht ermittelt werden. Bei 20 K/min nahm die Deutlichkeit des Sprunges (Glasübergang) zu, die Genauigkeit der Glasübergangstemperatur nahm allerdings ab. Bei 20 K/min ist die gemessene Glasübergangstemperatur geringfügig höher, als bei 10 K/min. Diese Beobachtung wird auch in der Literatur bestätigt (Ehrenstein, 2003). Die ermittelte Glasübergangstemperatur bei einer Heizrate von 10 K/min lieferte Ergebnisse, die mit der Literatur gut übereinstimmen.

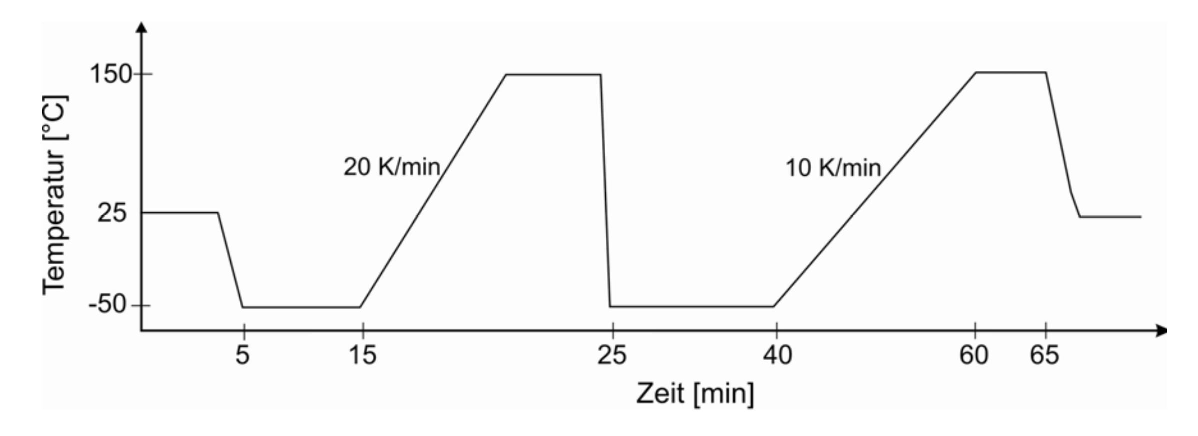


Abb. 4.28: Temperaturverlauf während der Messung der Glasübergangstemperatur von Maltose

Das verwendete Temperaturprofil für die Bestimmung der Glasübergangstemperatur von Malzextraktpulver umfasst insgesamt drei Sequenzen. In der ersten Sequenz wird die Probe auf Raumtemperatur für 180 Sekunden lang gehalten. Anschließend findet eine Abkühlung bei der maximalen Kühlrate auf -65°C statt. Mit dem Übergang zur zweiten Sequenz wird das Pulver bei einer Anpassungszeit von 600 Sekunden bei -65°C gehalten, damit die gesamte Probe die gewünschten -65°C annahm. In dieser Sequenz findet die Messung der Glasübergangstemperatur statt. Dabei wurde die Probe mit einer Heizrate von 10 K/min auf 80°C erhitzt. Anschließend wird die Probe bei 80°C 120 Sekunden lang gehalten und bei 20 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt. Die gewogene Menge des Pulvers von 5 mg ± 2 mg wird gemäß

Herstellerangaben eingehalten (Setaram, 2008). Hierbei liegt die Menge der PGSS-Probe im Durchschnitt bei 3 mg und bei dem sprühgetrockneten Pulver bei 5 mg. Die Wahl der unterschiedlich eingesetzten Menge ist mit der Dichte der Probenmasse zu erklären. Somit wird vom PGSS-Pulver weniger eingesetzt, da dieses eine geringere Dichte besitzt. Als Obergrenze für die Füllhöhe gilt 1/3 der Tiegelhöhe. Eine noch höhere Einfüllmenge führt nach eigenen Erkenntnissen bei Erhitzungsvorgängen zu einem Austreten des Stoffes aus dem Tiegel. Die Menge des Probenmaterials hat einen Einfluss auf den Sprung des Glasübergangs. Zu wenig Probenmaterial kann dazu führen, dass die Wärmekapazitätsänderung gering ausfällt und dadurch bei der Auswertung nicht erkannt wird. Andererseits erhöht wiederum zu viel Probenmaterial den thermischen Gradienten, wodurch die Tg verfälscht wird (Ehrenstein, 2003).

Der Einfluss des Herstellungsverfahrens und des Restfeuchtegehalts auf die Glasübergangstemperatur wird untersucht. Der Restfeuchtegehalt des Malzextraktpulvers wird bei Änderungen des relativen Luftfeuchtegehalts mit Hilfe von Salzlösungen eingestellt. Anschließend wird die Glasübergangstemperatur gemessen. s. auch Denis (2009).

4.6 Analyse der Bräunung bei der thermischen Behandlung

4.6.1 Analyse bei Umgebungsdruck

Da die Viskosität des Malzextraktes bei Raumtemperatur sehr hoch ist, ist es notwendig, den Eduktbehälter sowie die Leitungen der PGSS Anlage zu beheizen. Durch die Erhitzung nimmt die Viskosität des Extraktes ab und wird dadurch pumpfähig. Dabei wird die Maillard-Reaktion beschleunigt, welche die Eigenschaften des Malzextraktes verändert (Farbe, Aroma, usw.). Aus diesem Grund ist es wichtig, die Reaktionsgeschwindigkeit der Maillard-Reaktion zu bestimmen. Mit Hilfe der Reaktionsgeschwindigkeit wird der Einfluss der thermischen Behandlung auf die Farbe als Maß für die Hitzebeanspruchung bestimmt. Dadurch wird festgestellt, bei welcher Temperatur der Malzextrakt längere zeit im Behälter lagern kann, ohne dass sich eine erhebliche Farbänderung ergibt. Außerdem kann vorausgesagt werden, wie lange der Malzextrakt im statischen Mischer verweilen muss, um einen bestimmten Bräunungsgrad zu erreichen.

Hierfür werden Metallröhrchen mit einer Länge von 150 mm, einem Außendurchmesser von 6 mm und einer Wandstärke von 1 mm (Abb. 4.29) angefertigt. Die Röhrchen werden mit Malzextrakt gefüllt. Dies erfolgt durch eine Spritze mit einer Metallkanüle, um den Einschluss von Luftbläschen im Röhrchen zu verhindern. Die Enden der Röhrchen sind jeweils mit einem Gewinde versehen, so dass der aus Edelstahl bestehende Schraubdeckel fest verschlossen werden kann. In einem der Deckel ist ein Thermoelement eingelötet, dass die Temperatur in der Mitte des

Röhrchens (auf halber Länge und halber Breite) während der Behandlung misst. Diese Röhrchen werden daraufhin in ein auf die Untersuchungstemperatur vorgeheiztes Ölbad getaucht und verbleiben dort eine vorgegebene Zeit. Eine Kunststoffdichtung im Deckel der Röhrchen verhindert, dass der Malzextrakt im Inneren mit dem Ölbad in Berührung kommt. Das Ölbad wird permanent gerührt und seine Temperatur über eine mit einem Thermometer geregelte Heizplatte konstant gehalten. Die nach der Verweilzeit entnommenen Proben werden in einem Eisbad schnell heruntergekühlt; anschließend wird eine möglichst große Probenmenge mit einem Glasstäbchen in einen Messzylinder überführt. Daraufhin wird der Farbwert (nach Abschnitt 4.2.3) des behandelten Malzextraktes gemessen (Abb. 4.30) (Sudbrock, 2008). Die Farbveränderungen durch die Aufheiz- und Abkühlvorgänge werden bei der Auswertung abgezogen. Für einige Proben wird zusätzlich auch der Gehalt der TBZ (Thiobarbitursäurezahl) (nach Abschnitt 4.3.6) und des HMF (Hydroxymethylfurfural) (qualitativ mittels NIR) bestimmt, um eine Beziehung zwischen diesen Merkmalen der thermischen Beanspruchung festzulegen. Mit den erhaltenen Ergebnissen werden die Reaktionsgeschwindigkeiten und Aktivierungsenergie der Farbänderung berechnet.

Abb. 4.29: Metallröhrchen für die Analyse der thermischen Behandlung

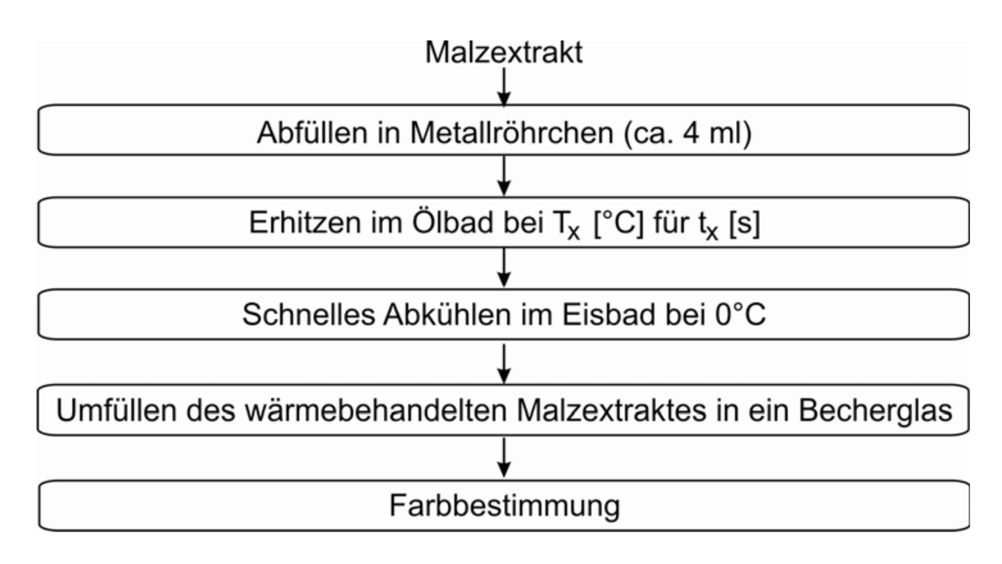


Abb. 4.30: Verfahrensschema der thermischen Behandlung

4.6.2 Analyse in Gegenwart verdichteter Gase (CO_2, N_2)

Der Einfluss der Druck des Kohlendioxids bzw. des Stickstoffes auf die Kinetik der Maillard-Reaktion wird untersucht. Zu diesem Zweck werden Versuche bei 100°C in Abwesenheit und in Gegenwart von verdichtetem Kohlendioxid und Stickstoff bei 50 und 200 bar in der Hochdrucksichtzelle durchgeführt. Hierfür werden 30 ml des Malzextraktes in eine Sichtzelle gegeben, der Rührer eingeschaltet und die Zelle auf 100°C erhitzt. Wenn diese Temperatur erreicht ist, wird das Gas (Kohlendioxid bzw. Stickstoff) bis zu dem gewünschten Druck in die Zelle zugegeben. Nachdem sich ein Teil des Gases in dem Malzextrakt gelöst hat, stellt sich ein Gleichgewicht ein. Druck und Temperatur bleiben nun konstant. Der Rührer wird ausgeschaltet. Das Zweiphasengemisch wird 60 Minuten lang unter gegebenen Bedingungen in der Zelle belassen. Anschließend wird der behandelte Malzextrakt aus der Zelle entnommen und in einem kalten Wasserbad schnell abgekühlt. Damit wird die Bräunungsreaktion gestoppt. Die Bräunungsintensität der Proben wird durch Farbbestimmung überprüft (Zöllner, 2010).

Dabei ergeben die Versuche in der Hochdrucksichtzelle etwas höhere Bräunungswerte bei gleichen Temperaturwerten als die Bräunungsversuche in den Metallröhrchen (s. Abschnitt 4.6.1). Da die Berührung des Malzextraktes mit Wandflächen in den Röhrchen wesentlich intensiver war als in der Sichtzelle, kann ein katalytischer Effekt an den Wandflächen ausgeschlossen werden. Die Ursache für die stärkere Bräunung in der Sichtzelle ist offenbar die nicht erfasste Übertemperatur der beheizten Zellenwand.

5 Pulverisierungsanlagen

5.1 Sprühtrocknungsanlage

5.1.1 Versuchsanlage

Die Pulverisierungsversuche wurden in einer bestehenden Sprühtrocknungs-pilotanlage im Fraunhofer-Institut UMSICHT in Oberhausen durchgeführt. Das Schema und ein Bild der Anlage sind in Abb. 5.1 und Abb. 5.3 dargestellt. Die Technikumsanlage ist in Gleichstrombauart gebaut. Sie ist für eine Eintrittstemperatur der Trocknungsluft bis 350°C und mit einer Heizleistung von 12 kW ausgelegt. Die Verdampfungsleistung pro Stunde beträgt 1 bis 6 Liter Wasser. Die eingesetzte Zerstäubungseinrichtung ist eine Zweistoffdüse (Abb. 5.2) Die Trocknungsluft wird aus der Umgebung angesaugt, gefiltert (F), auf eine Temperatur zwischen 80°C und 160°C aufgeheizt (WÜ) und in den Sprühturm (ST) geleitet. Die Luft wird nicht vorgetrocknet, daher hängt der Feuchtegehalt der Trocknungsluft von den Umgebungsbedingungen ab. Im Winter beträgt die relative Luftfeuchte ca. 40 % und im Sommer ca. 60 %. Die Menge an Trocknungsluft wird mittels der Drehzahl der Gebläse (G) bis zu einem maximalen Wert von 105 m^3/h gesteuert. Die Flüssigkeit (Edukt) wird mit einer Peristaltikpumpe (PE) drucklos der Zweistoffdüse zugeführt. Der Durchsatz wird über die Umdrehungsfrequenz der Schlauchpumpe gesteuert. Gleichzeitig wird Druckluft aus der Hausleitung (bei 6 - 10 bar) zu der Düse über einen Schwebekörper zum Volumenstrommessgerät gefördert. Die Flüssigkeit (Edukt) wird mit Hilfe der Sprühdruckluft mittels der Zweistoffdüse gesprüht, die gebildeten Tropfen werden sofort in der Kammer getrocknet. Anschließend werden die trockenen Partikel im Zyklon (Z) abgeschieden. Das Produkt wird im Produktbehälter (PB) gesammelt. Die Zyklonabluft wird nochmal durch einen Schlauchfilter (SF) gefiltert und zur Atmosphäre geleitet.

Die Anlage ist mit verschiedenen Temperatur- und Drucksensoren ausgestattet, um diese Verfahrensparameter an verschiedenen Stellen zu kontrollieren. Wenn der Druckverlust im System mehr als 20 mbar beträgt, wird die Anlage automatisch ausgeschaltet. Die Erhöhung des Druckverlustes erfolgte durch Ablagerungen in der Abluftleitung. Dies geschieht, wenn das Produkt nicht trocken genug ist und an den Wänden der Leitung haftet. In diesem Fall wird der Versuch abgebrochen.

Die Beförderung der Lösung mittels der Peristaltikpumpe erfolgt bei Umgebungstemperatur. Die benutzte Peristaltikpumpe der Firma Ismatec MV-Pump-System ist mit einem Schlauch von 3,5 mm Innendurchmesser ausgestattet. Da die Viskosität des Malzextraktes bei Umgebungstemperatur in der Ausgangskonzentration zu hoch ist, wird der Malzextrakt verdünnt.

Die wichtigsten Versuchsparameter, wie Lufteintrittstemperatur, Luftaustrittstemperatur, Trocknungsluftmenge (Drehzahl der Pumpe) und Durchsatz (Einstellung der Peristaltikpumpe) werden von einem Messdatenerfassungssystem registriert, am Bildschirm des Rechners angezeigt und per Hand notiert.

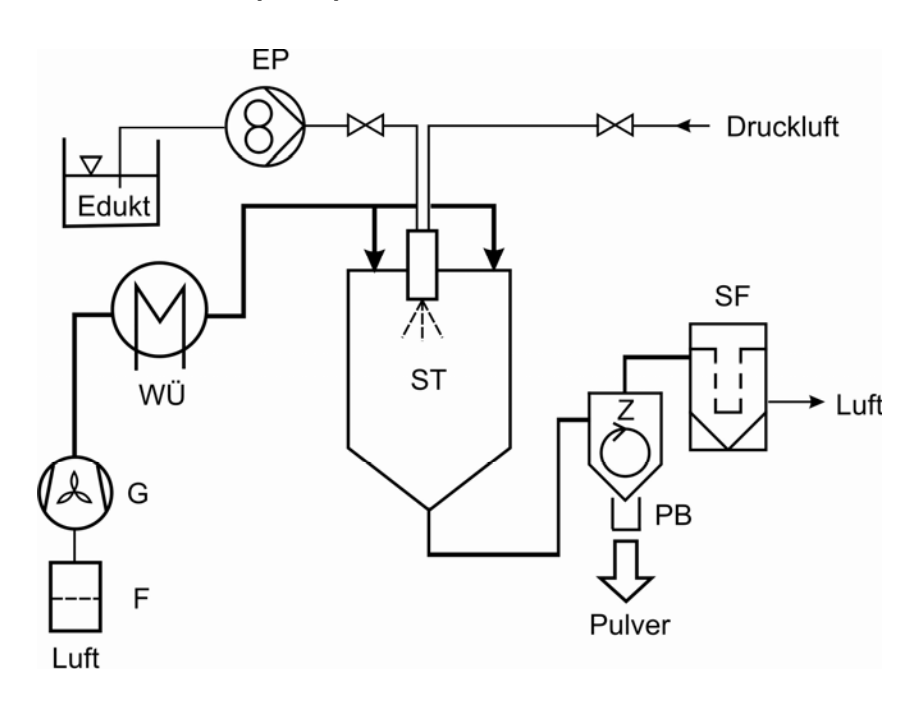


Abb. 5.1: Schema der Sprühtrocknungs-Versuchsanlage

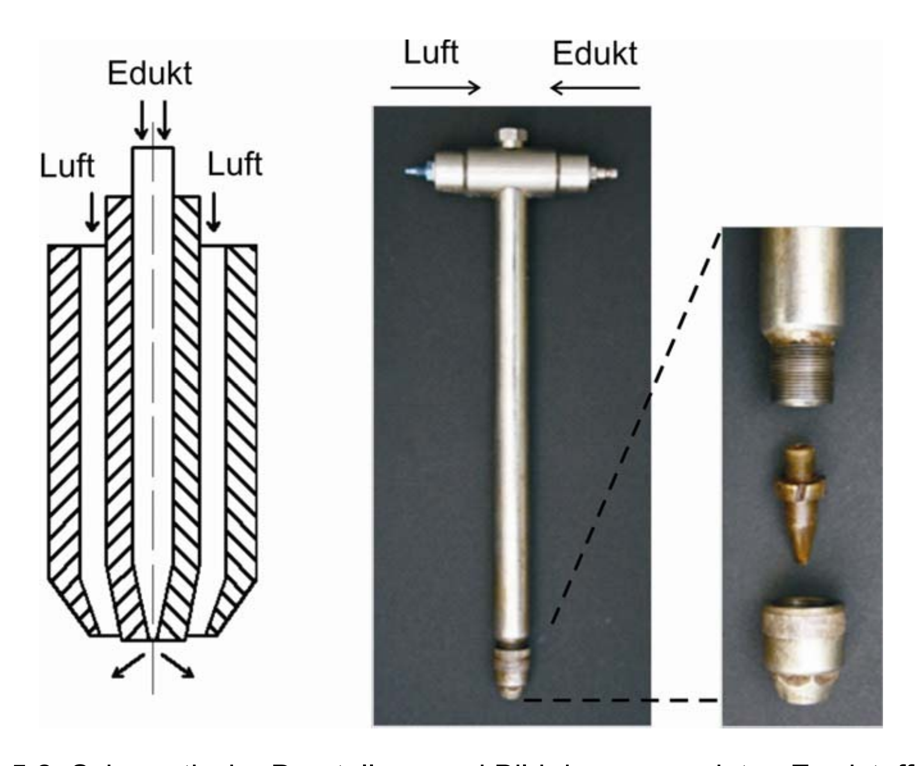


Abb. 5.2: Schematische Darstellung und Bild der verwendeten Zweistoffdüse

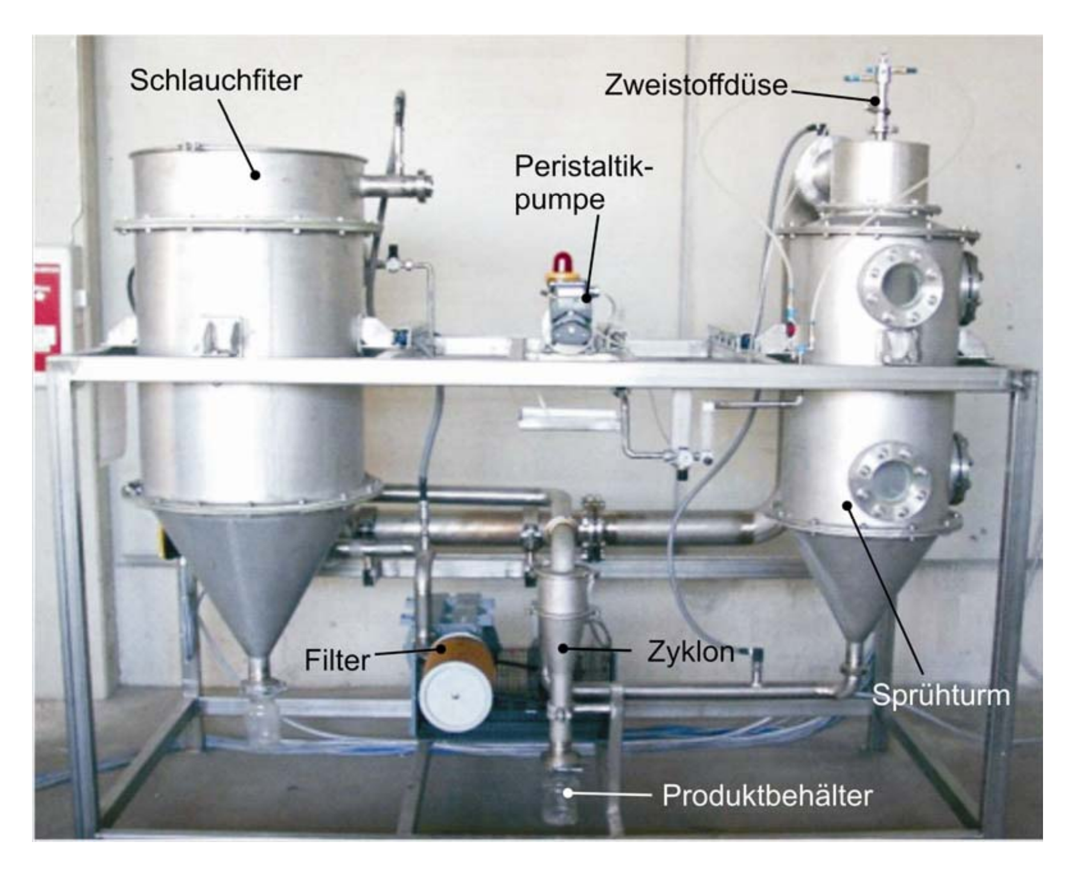


Abb. 5.3: Sprühtrocknungsanlage

5.1.2 Versuchsdurchführung

Die Malzextraktlösung wird mit destilliertem Wasser vorbereitet. Die Konzentration an löslichen Feststoffen (überwiegend Zucker) wird mit Hilfe eines Refraktometers überprüft. Danach werden die Düse und der Produktbehälter eingebaut. Das Gebläse (G) und die Heizung (WÜ) werden in Betrieb genommen und die Trocknungsluft in die Kammer geblasen. Dann wird die Kammer (ST) bis zu der gewünschten Temperatur erhitzt. Anschließend wird der Sprühluftdruck eingestellt und die Peristaltikpumpe angeschaltet. Das Edukt wird zu der Düse gefördert und mit Hilfe der Druckluft in die Kammer gesprüht. Die stationären Trocknungsbedingungen (konstante Ausgangstemperatur) sind nach 2 Minuten erreicht. Ein Versuch dauerte in der Regel mindestens 20 Minuten. Zum Versuchsende werden die Eduktpumpe, dann die Sprühdruckluft und zuletzt das Gebläse ausgeschaltet. Das Produkt wird von dem Produktbehälter genommen und in wasserdichten Folien kalt verpackt. Der Schichtaufbau der Folien besteht aus den Materialien PA/HV/PE, die eine Gesamtstärke von 90 µm und eine Wasserdampfdurchlässigkeit von 2,6 g/(m^2·Tag·bar) aufweisen. Zum Abschluss wird die Düse mit Wasser gespült und die Anlage mit Hilfe eines Hochdruckreinigers gereinigt. Das verpackte Pulver wurde bei 23 ± 2°C und bei 45 ± 5% relativer Luftfeuchte gelagert und spätestens sieben Tage nach der Herstellung mit Hilfe der im Abschnitt 4.2 beschriebenen Untersuchungen charakterisiert.

5.2 PGSS-Hochdrucksprühanlage

5.2.1 Versuchsanlage

Die Pulverisierungsversuche nach dem PGSS-Trocknungsverfahren werden in einer Technikumsanlage (Abb. 5.4 und Abb. 5.5) durchgeführt. Die Anlage wurde zuvor für die Pulverisierung und Lösungsmittelabtrennung von verschiedenen Substanzen wie grünen Tee, Gelatine/Wasser Lösungen, Polyethylenglykol/Wasser Lösungen (Pham, 2007) verwendet. Diese Technikumsanlage ist für einen Druck von 300 bar und einer Temperatur von 200°C ausgelegt. Während dieser Arbeit wurde die Anlage teilweise umgebaut. Die Änderungen werden im Folgenden erklärt.

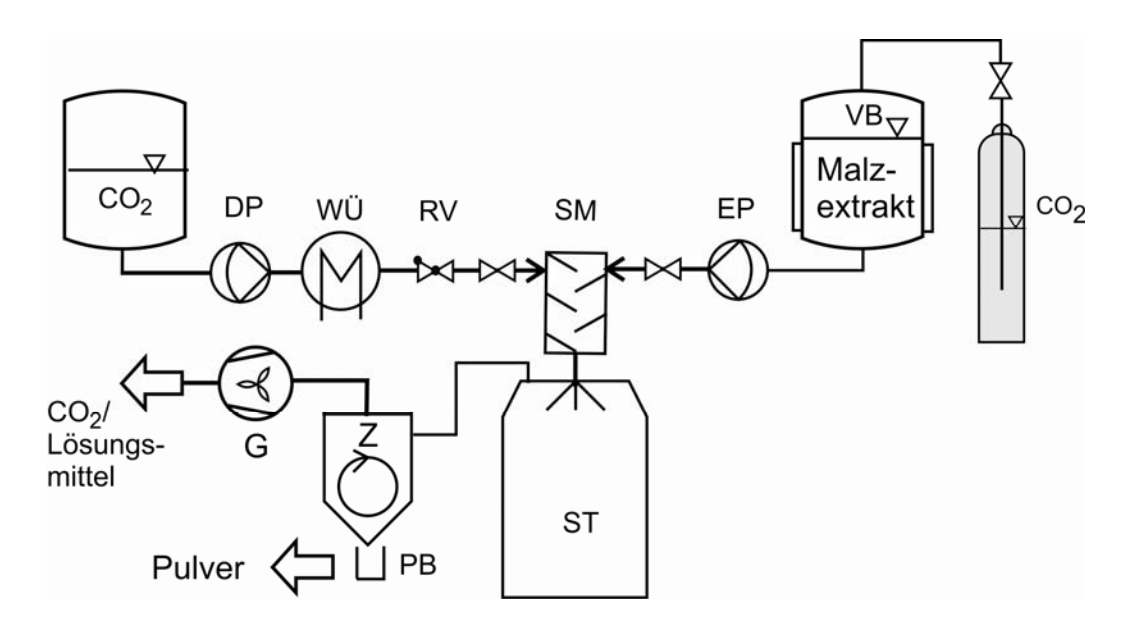


Abb. 5.4: Schema der PGSS-Trocknungs-Versuchsanlage

Die zu pulverisierende Substanz (Malzextrakt) wird in einen ölbeheizten 10 Liter Kapazität Vorlagebehälter (VB) eingefüllt und bei Bedarf erwärmt. Ein Thermoelement pt100, das am Boden des Behälters platziert ist, dient zur Ermittlung der Produkttemperatur. Für die Ermittlung des Produktmassenstromes wird der Eduktbehälter auf eine Plattformwaage montiert. Die Köpfe der Edukt-Dreikopfmembranpumpe (EP) werden mit Öl beheizt und damit wird die Temperatur des Eduktes während des Pumpens konstant gehalten. Das Edukt wird mittels dieser Pumpe zu dem statischen Mischer gefördert. Der Eduktbehälter wird an eine Kohlendioxidflasche angeschlossen, und ein Vordruck von 2 bar am Druckminderer eingestellt. Dieser Vordruck erleichtert das Pumpen des Edukts. Flüssiges Kohlendioxid (CO_2) wird aus einem Hochdrucktank entnommen und mittels einer Dreikopfmembrandosierpumpe (DP) bis auf den gewünschten Druck komprimiert und über ein Coriolis-Massendurchflussmessgerät gefördert. Das von der Pumpe komprimierte, noch unterkritische Kohlendioxid wird anschließend in einem Wärmeübertrager (WÜ) erhitzt und dort auf überkritische Temperatur gebracht. Kurz

vor dem statischen Mischer befindet sich auf der Kohlendioxidleitung ein Rückschlagventil (RV), welches einen Rückfluss des Malzextraktes in die Kohlendioxidleitung verhindert.

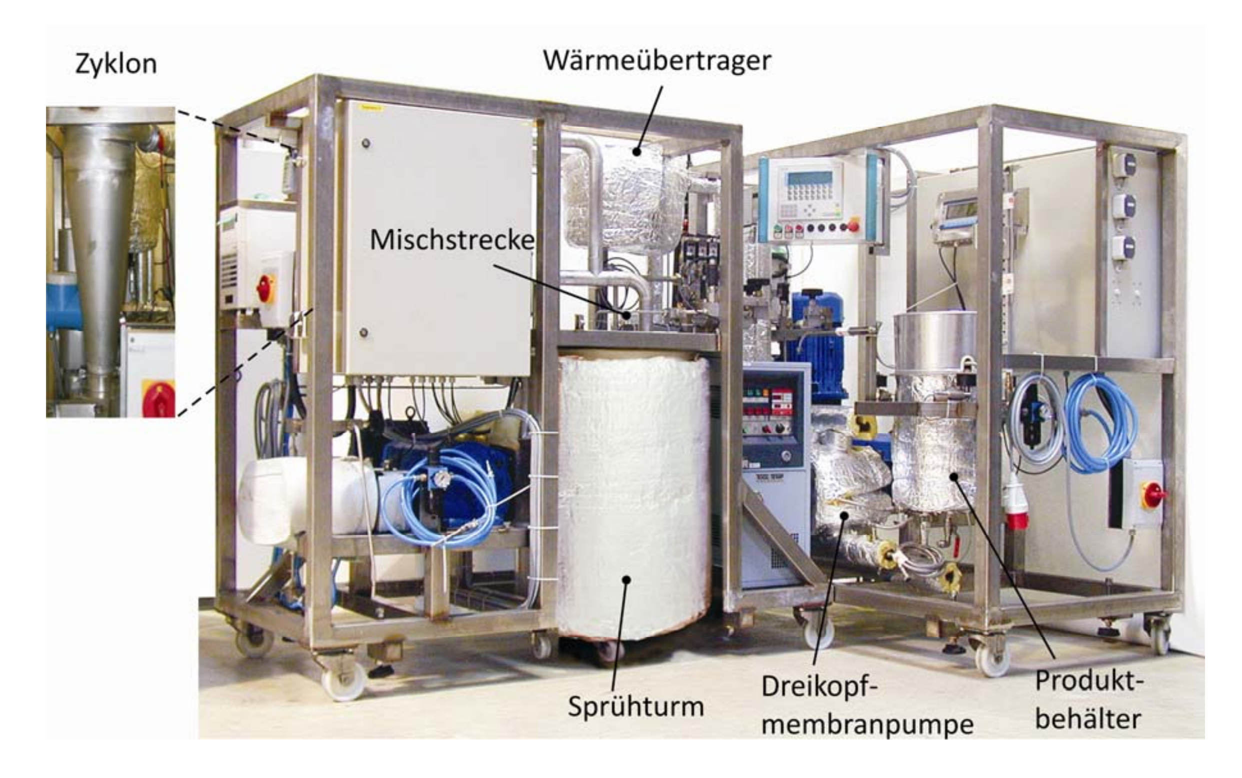


Abb. 5.5: PGSS-Trocknung Technikumsanlage

Die Mischstrecke, die die Mischelemente der statischen Mischer enthält und in die Kohlendioxid- und Eduktleitung einmünden, wurde in dieser Arbeit neu konzipiert. Ein dreiteiliger beheizbarer Mischerhochdruckblock wurde für 300 bar und 250°C ausgelegt und angefertigt. Die Zeichnungen der Konstruktion der Mischstrecke sind im Anhang (Abschnitt 9.4) dargestellt. In den oberen Teil werden die Kohlendioxid- und Malzextraktleitung zugeführt. Im Zentrum des Mischerblocks befindet sich eine Bohrung, die 100 mm lang ist und einen Durchmesser von 12 mm hat. In dieser Bohrung werden die Mischelemente eingesetzt. Die Mischelemente mit verschiedenen Durchmessern (6, 8 und 10 mm) werden zwischen die geteilte Hülse zur Durchmesseranpassung platziert (Abb. 5.6) und das System in die genannte Bohrung des Mischerblocks eingebaut. Somit werden eine einfache Änderung der Länge (mittels Anzahl an Mischelementen) und des Durchmessers der Mischstrecke sowie das Auseinanderbauen und das Reinigen der Mischelemente möglich. Der Durchmesser (Ø) und die Länge eines Mischelementes sind vergleichbar, d.h., dass um die 100 mm lange Mischstrecke vollständig mit Mischelemente (Ø 10 mm) zu füllen sind 10 Elemente notwendig. Im unteren Teil des Mischerblocks werden die Düse (Abb. 5.7), das Thermoelement und der Druckaufnehmer angebracht. Der Mischerhochdruckblock wird während des Versuches mittels Heizstäbe auf die Vorexpansionstemperatur erhitzt, dabei dieser mit Glasfaserband isoliert.

Abb. 5.6: Statische Mischer (5 Elemente, Ø 8 mm) (links), statische Mischer (2 x 5 Elemente Ø 6 mm) in Schutzhülle (rechts)

Abb. 5.7: Düse mit Wirbelkörper der Firmen Spraying Systems (links) und Schlick (rechts)

Das im Mischer entstandene Gemisch wird durch eine Einstoffdüse der Firma Schlick oder Spraying Systems (Abb. 5.7) in den Sprühturm gesprüht. Durch die Expansion des Gases wird das Sprühgut in feine Tröpfchen zerrissen. Durch die Druckabsenkung erfolgen eine Volumenzunahme und eine starke Temperaturabsenkung (Joule-Thomson-Effekt). Die Substanz wird durch das freigesetzte Gas in kleine Tröpfchen zerrissen. Aufgrund des abgetrennten Lösungsmittels erfährt sie eine Zustandsänderung und verwandelt sich zu Pulver. Die Partikel erreichen, abhängig von den eingestellten Parametern und der Substanz, Größen im Bereich von einigen Nano- bis zu mehreren hundert Mikrometern. Die wichtigsten Parameter des Verfahrens sind Vorexpansionsdruck und -temperatur, sowie die spezifische Gasmenge (Kohlendioxid-Massenstrom/Malzextrakt-Massenstrom). Nach dem Verdüsen sammelt sich das Pulver im Sprühturm oder es wird zusammen mit dem Gas abgesaugt und mittels eines Zyklons (Z) abgetrennt. Das Gemisch aus Kohlendioxid und Wasserdampf wird über ein Gebläse (G) abgesaugt und das Pulver in einem Behälter gesammelt. Der verwendete Sprühturm hat eine Höhe von 1 m, einen Durchmesser von 0,6 m, und ist mit Armaflex thermisch isoliert.

Nach dem Eindüsen des Malzextraktes in den Sprühturm bei der PGSS-Trocknung bildet sich eine Kohlendioxidatmosphäre, die das verdampfte Lösungsmittel (Wasser) enthält. Um eine gute Abtrennung des Lösungsmittels aus der zu pulverisierenden

Substanz zu erreichen, müssen die Gaszusammensetzung, die Temperatur und der Druck im Sprühturm kontrolliert werden. Nur wenn Kohlendioxid und Wasserdampf ohne Kondensation gasförmig abgezogen werden, ist eine effektive Abtrennung möglich. Überschreitet dagegen der Zustandspunkt des Gasgemisches die Taulinie, so beginnt die lösungsmittelreiche Flüssigkeit zu kondensieren. Eine Rückbefeuchtung des Pulvers ist die Folge. Abhängig davon, wie lange das Malzextraktpulver einer solchen Atmosphäre ausgesetzt ist, wird wieder Wasser aus der Umgebung aufgenommen. Nach einiger Zeit wird dann das Sorptionsgleichgewicht von Malzextrakt / Wasser erreicht. Das Sorptionsgleichgewicht Malzextrakt / Wasserdampf begrenzt den zulässigen Wasserdampf-Partialdruck nach der Expansion.

In der Anlage sind insgesamt 7 Thermoelemente und 3 Druckmessgeräte eingebaut. Die Thermoelemente sind so eingeteilt, dass während des Versuches die Temperatur an jeder Stelle registriert wird. Die Temperaturen, Drücke und Massenströme werden alle 5 Sekunden ausgewertet und gespeichert.

5.2.2 Versuchsdurchführung

Die ausgewählten statischen Mischelemente werden in den Mischerblock eingebaut. Zwei Stunden vor dem Versuchsbeginn werden alle Thermostaten und elektrische Heizungen in Betrieb genommen. Die Temperaturen des Kohlendioxid-Ölthermostaten (WÜ) betragen für die Versuche in der Regel über 180°C. Eduktbehälter (EB), Eduktleitungen (Behälter → Mischstrecke) und Abluftleitung (Sprühturm → Zyklon) werden in einem Stromkreis „Begleitsheizung“ angeschlossen und mittels Heizbandagen je nach Bedarf elektrisch beheizt. Die Heizung der Kohlendioxidleitung (Thermostat → statische Mischer) und die Mischstrecke (Mischerblock) sind an eine andere Stromleitung angeschlossen, welche 5 Minuten vor dem Versuchsbeginn eingeschaltet wird. Sobald die Thermostaten und Leitungen die gewünschte Temperaturen erreicht haben, wird der Eduktbehälter (EB) mit 4 bis 6 kg Malzextrakt gefüllt, geschlossen und mit Vordruck (2 bis 3 bar CO_2) beaufschlagt. Anschließend wird die ausgewählte Düse eingeschraubt, der Sprühturm (ST) und der Produktbehälter (PB) gasdicht eingebaut und das Gebläse für die Absaugung des Spühturms angeschaltet. Die Kohlendioxidpumpe wird betätigt und der Sprühturm mit vorgewärmtem Kohlendioxid gespült, damit sich die Düse und Sprühturm erwärmen.

Durch die Entspannung des Kohlendioxids stellt sich eine Temperatur im Sprühturm ein, diese Sprühturm- oder Nachexpansionstemperatur (T_N) hängt von der Vorexpansionstemperatur und dem Vorexpansionsdruck ab (Joule-Thomson-Effekt). Während der Versuche wird in der Regel (vor der Zudosierung des Malzextraktes) der Sprühturm auf 15 bis 20 K über der gewünschten Sprühturmtemperatur geheizt.

Diese Temperaturdifferenz ist notwendig, damit durch die Zudosierung der kalten Malzextraktlösung im Mischer die Vor- und Nachexpansionstemperatur nicht unter die gewünschten Temperaturen absenken. Sobald die Nachexpansionstemperatur erreicht ist, wird die Eduktpumpe angeschaltet. Das Ventil (V) zu dem statischen Mischer wird allerdings erst geöffnet, wenn der Druck in der Eduktleitung mindestens so hoch wie der Druck in der Kohlendioxidleitung ist. Bei der Zudosierung von Malzextraktlösung, je nach CO_2-Malzextrakt-Mischungsverhältnis werden sich verschiedene Vor- und Nachexpansionstemperaturen einstellen. Es ist wichtig zu erwähnen, dass das feine Einstellen (bei niedrigen Massenströme) des Malzextrakt-Massenstroms mittels der Eduktpumpe etwas schwierig ist, da beim Einschalten der Pumpe eine höhere Menge an Malzextrakt als die erwünschte gefördert wird und damit werden die Vor- und Nachexpansionstemperaturen senken. Nach paar Sekunden kann die Pumpe auf eine niedrigere Drehzahl oder Hub eingestellt werden und die erwünschte Menge an Edukt fördern. Nach etwa 10 Minuten wird die Sprühturmtemperatur konstant und somit werden die stationären Bedingungen erreicht. Als stationär wurden die Sprühversuche betrachtet, bei denen die Versuchsparameter innerhalb folgenden Toleranzen schwanken:

Vorexpansionsdruck: ± 2 bar	Vorexpansionstemperatur: ± 2 K
Spezifische Gasmenge: ± 2 kg/kg	Nachexpansionstemperatur: ± 2 K

Ein Sprühversuch dauert in der Regel mindestens 20 Minuten. Das freigesetzte Kohlendioxid mit dem abgetrennten Wasserdampf wird mit dem Gebläse (G) über die Abluftleitung und den Zyklon (Z) abgesaugt. Für eine bessere Pulver-Gas-Abtrennung wird ein Stofffilter im Zyklon eingebaut.

Während des Versuches werden die Versuchsparameter über ein Messwert-erfassungsprogramm aufgenommen und gespeichert. Nach dem Versuch wird zunächst die Dreikopfmembranpumpe des Eduktes, anschließend die Dreikopf-membranpumpe für die Kohlendioxiddosierung und zuletzt das Gebläse aus-geschaltet. Danach wird die Pulverprobe aus dem Produktbehälter entnommen. Anschließend wird die Düse ausgebaut, warmes Wasser in den Eduktbehälter gegeben und die Eduktpumpe angeschaltet. So werden die Leitungen gesäubert. Der statische Mischer wird nach jedem Versuch ausgebaut und ebenfalls mit heißem Wasser gründlich gereinigt.

Die Produktpulver aus dem Produktbehälter wurden unmittelbar nach dem Versuch kalt in wasserdichte Folien verpackt und gut versiegelt (s. Abschnitt 5.1.2). Die Lagerungsbedingungen betrugen 23°C ± 2°C bei 45 ± 5 % r.F. Die Pulver wurden mit Hilfe der im Abschnitt 4.2 beschriebenen Untersuchungen charakterisiert, welche spätestens sieben Tage nach der Herstellung erfolgte.

6 Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die Ergebnisse anhand von Diagrammen und Tabellen in sechs Abschnitten vorgestellt und diskutiert. Die Höhe der Fehlerbalken entspricht bei den Diagrammen der doppelten Standardabweichung der Messwerte, welche zusätzlich im Anhang zu finden sind.

Im ersten Abschnitt werden die Voruntersuchungen beschrieben, die für das Verständnis und den Erfolg der Pulverherstellung wichtig sind: Phasengleichgewichtsuntersuchungen des Systems Malzextrakt / Kohlendioxid, Messungen der Viskositätserniedrigung von Malzextrakt durch Einlösung von Kohlendioxid unter hohem Druck und Messungen der Viskosität von Malzextrakt bei verschiedenen Temperaturen und Umgebungsdruck.

Im zweiten Abschnitt wird der Einfluss der Hitzebehandlung und der verdichteten Gase auf die Maillard-Reaktion im Malzextrakt analysiert. Mit diesen Ergebnissen wird das thermische Verhalten von Malzextrakt bei der Pulverisierung mittels PGSS-Trocknungsverfahren bestimmt.

Im dritten und vierten Abschnitt werden die Ergebnisse der Sprühtrocknungs- und PGSS-Trocknungsversuche vorgestellt und die Einflüsse der Prozessparameter auf die Partikeleigenschaften und auf den Bräunungsgrad diskutiert. Des Weiteren werden die Arbeitsbereiche für ein erfolgreiches Trocknen in Abhängigkeit von den Prozessparametern mittels der beiden Verfahren bestimmt. Außerdem wird die Steuerung des Bräunungsgrades bzw. die Intensität der Maillard-Reaktion anhand der PGSS-Sprühparameter präsentiert. Zudem wird die Qualität des Malzextraktes nach der thermischen Behandlung während der Pulverisierung analysiert.

Im fünften und sechsten Abschnitt werden die Sorptions- und Desorptionsmessungen sowie die Glasübergangstemperaturmessungen der gewonnenen Malzextraktpulver erläutert. Dabei werden die geeigneten Lagerungsbedingungen (relative Luftfeuchte und Temperatur) für die Haltbarkeit des Pulvers definiert und der Arbeitsbereich für die Sprühtrocknung anhand der Glasübergangstemperatur verifiziert.

6.1 Voruntersuchungen

6.1.1 Phasengleichgewichte

Phasengleichgewichte wurden in Sichtzellen und einem Autoklaven untersucht, um die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen im statischen Mischer und die Lage der Mischungslücke vorhersagen zu können.

Für die **qualitativen Phasengleichgewichtsuntersuchungen** wurden sieben Isothermen unter verschiedenen Drücken beobachtet. Tab. 6.1 zeigt die Versuchsbedingungen und die Temperaturen mit den zugehörigen Druckbereichen.

Bei der 25°C-Isotherme wurde ein Dreiphasengebiet bei 61 bar beobachtet. Da die Temperatur- und Druckbedingungen im kritischen Bereich bzw. unterhalb des kritischen Punktes von CO_2 (T_{krit}= 31,1°C, p_{krit}= 73,8 bar) liegen, ist CO_2 hier sowohl als gasförmige als auch als flüssige Phase vorhanden. Zusätzlich erkennt man die flüssige Malzextraktphase; das flüssige CO_2 (milchig) mischt sich mit dem Malzextrakt (braun) nicht.

Tab. 6.1: Überblick der qualitativen Phasengleichgewichtsuntersuchungen

Isotherme [°C]	Druckbereich [bar]
25	1 - 200
40	1 - 200
60	1 - 200
80	1 - 300
100	1 - 200
120	1 - 300
160	1 - 100

Abb. 6.1: Dreiphasengebiet bei 25°C und 61 bar
(gasförmiges CO_2 / flüssiges CO_2 / Malzextrakt)

Bei den Isothermen von 40 und 60°C wurden im gesamten betrachteten Druckbereich zwei Phasen, eine flüssige Malzextraktphase und eine gasförmige (überkritische) Phase, die im Wesentlichen aus Kohlendioxid besteht. In den Untersuchungen zeigte sich, dass der eingesetzte Malzextrakt in Gegenwart von

Kohlendioxid beim Rühren einen sehr stabilen Schaum bildet. Die Abb. 6.3 zeigt Bilder des Schaumes bei 40°C und 100 bar direkt nach dem Rühren und nach 60 Minuten ohne Bewegung.

Die Bildung stabiler Schäume beim Rühren kommt vermutlich durch Proteine zustande, die im Malzextrakt vorhanden sind. Neben dem zugegebenen Kohlendioxid ist zusätzliches CO_2 durch eine Maillard-Reaktion produziert worden. Diese Reaktion kann sogar bei Raumtemperatur in nennenswertem Umfang stattfinden (Finot, 2005).

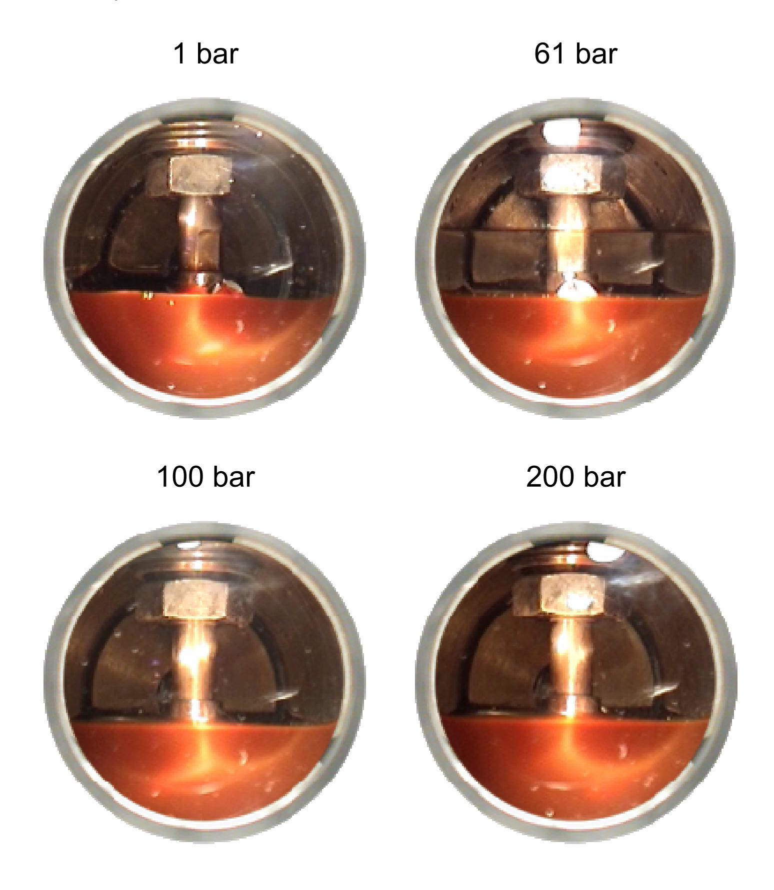


Abb. 6.2: Malzextrakt mit Kohlendioxid bei 25°C

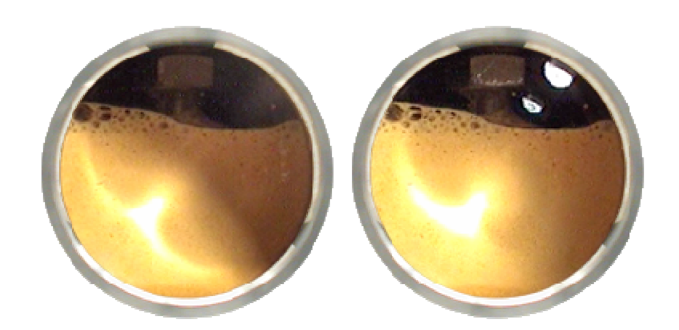


Abb. 6.3: Schaumbildung bei Malzextrakt in Gegenwart von Kohlendioxid bei 40°C und 100 bar. Nach dem Rühren (links), bzw. nach 60 Minuten ohne Bewegung (rechts)

Die Untersuchungen ergaben erwartungsgemäß, dass mit steigender Arbeitstemperatur eine Farbvertiefung des Malzextraktes auftritt. Während der Malzextrakt

zu Beginn von hellbrauner Farbe ist, zeigen die Aufnahmen des Extraktes, nach einigen Stunden Aufenthalt in der Sichtzelle bei Temperaturen über 90°C, eine tiefbraunrote Färbung. Die Änderung der Farbe ist auf hochmolekulare Komponenten zurückzuführen, welche bei der Maillard-Reaktion entstehen (Baltes, 2007).

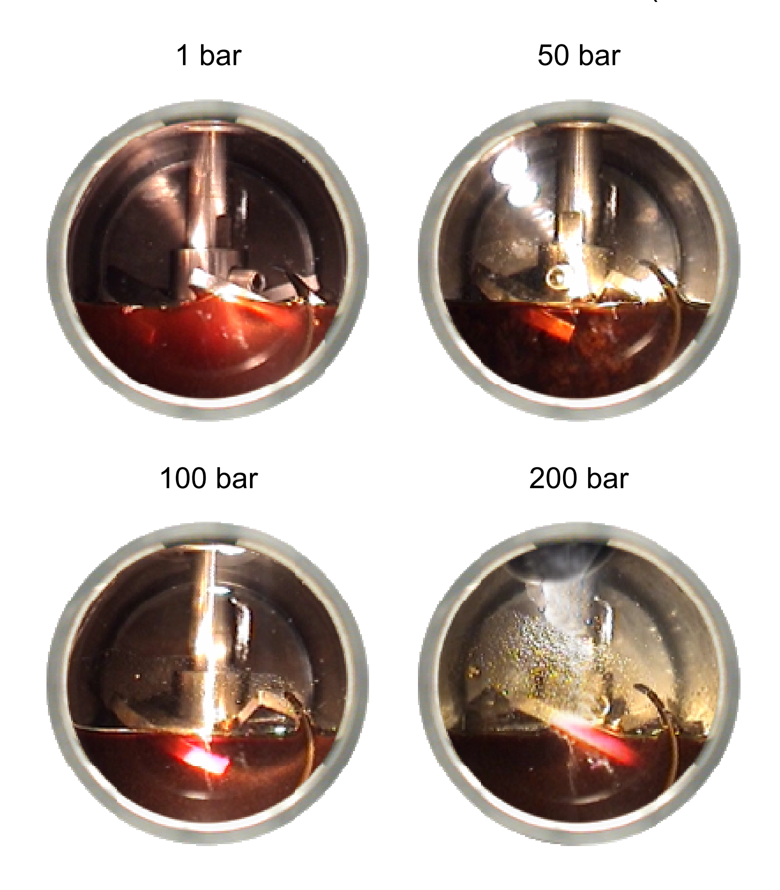


Abb. 6.4: Malzextrakt mit Kohlendioxid bei 100°C

Bei Temperaturen über 110°C findet die Maillard-Reaktion schneller und außerdem die Karamellisierung (Pyrolyse) der Fructose statt. Aus diesem Grund ist bei hohen Temperaturen eine stärkere Farbveränderung des Malzextraktes sichtbar. Die genannten Phänomene sind bei den Vorversuchen in Abb. 6.4 und Abb. 6.5 deutlich zu erkennen. Versuche bei noch höheren Temperaturen wurden nicht durchgeführt, da im Malzextrakt bei 120°C, nach einiger Zeit Glasblasen entstehen. Es scheint angesichts der hohen Siedetemperaturen bei hohen Drücken in der Sichtzelle wahrscheinlicher, dass es sich nicht um Sieden sondern um eine chemische Reaktion unter CO_2-Entwicklung (Maillard-Reaktion bzw. Karamellisierung) handelt.

In den Versuchen konnte keine wesentliche Veränderung des Phasenspiegels in Abhängigkeit vom Druck- und Temperaturniveau festgestellt werden. Ein Anstieg des Phasenspiegels der Flüssigphase resultiert zumeist aus einer erheblichen Einlösung von Kohlendioxid. Eine solche Veränderung wurde hier nicht beobachtet; dies bedeutet jedoch nicht, dass sich kein CO_2 in der Flüssigphase gelöst hat. Einen genaueren Aufschluss bieten hier die quantitativen Phasengleichgewichts-

untersuchungen. Auch in der komprimierten Gasphase lösen sich Bestandteile des Malzextraktes. Dies kann man aus der Tatsache schließen, dass bei einer Probenentnahme aus der Gasphase ein charakteristischer Malzgeruch wahrnehmbar war.

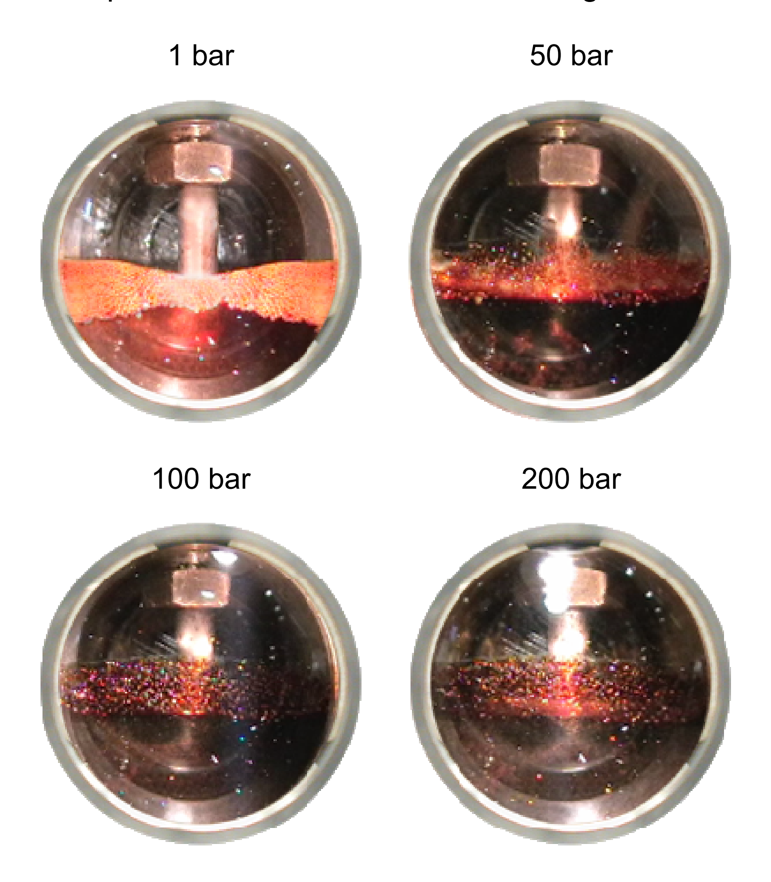


Abb. 6.5: Malzextrakt mit Kohlendioxid bei 120°C

Wird nach dem Versuch der Druck in der Zelle reduziert, kann das Entstehen zahlreicher Gasblasen in der Flüssigphase beobachtet werden. Dies ist ebenfalls ein Hinweis auf gelöstes CO_2, welches bei der Drucksenkung wieder freigesetzt wird (Abb. 6.6).

Abb. 6.6: Drucksenkung in der Zelle von 200 auf 1 bar bei 25°C

Die **quantitativen Phasengleichgewichtsuntersuchungen** wurden bei vier Temperaturen unter verschiedenen Drücken vorgenommen (Tab. 6.2). Höhere Temperaturen konnten wegen der Karamellisierung des Malzextraktes nicht

untersucht werden. Niedrigere Temperaturen sind für die Pulverisierungsversuche nicht geeignet und daher nicht hilfreich.

Tab. 6.2: Überblick der quantitativen Phasengleichgewichtsuntersuchungen

Isotherme [°C]	Druckbereich [bar]
60	50 - 300
80	50 - 300
100	50 - 300
120	50 - 300

Die in dieser Arbeit vermessenen Löslichkeitskurven des Systems Malzextrakt / CO_2 sind in der Abb. 6.7 dargestellt. Vergleichend sind in dieser Abbildung Daten aus der Literatur des Systems Wasser / CO_2 bei ähnlichen Bedingungen aufgeführt. Für alle vier vermessenen Isothermen stellt sich heraus, dass sich keine vollständige Mischbarkeit zwischen Malzextrakt und Kohlendioxid und zwischen Wasser und Kohlendioxid im betrachteten Druck- und Temperaturbereich ergibt. Diese sogenannte „offene Mischungslücke“ wurde durch Beobachtungen in der Sichtzelle bestätigt (s. oben). Rechts in Abb. 6.7 ist die Zusammensetzung der Gasphase und links die Zusammensetzung der Flüssigphase zu sehen. Das Photo in Abb. 6.7 zeigt den Inhalt der Sichtzelle bei 100°C und 100 bar. Unter diesen Bedingungen besteht die Gasphase zu 99,5 Gew.-% aus CO_2 und zu 0,5 % aus Malzextrakt. Die zugehörige Flüssigphase besteht aus 2,1 % CO_2 und zu 97,9 % aus Malzextrakt.

Bezüglich der Zusammensetzung der Gasphase können nur geringe Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Isothermen festgestellt werden. Die Löslichkeit von Malzextrakt in Kohlendioxid (Gasphase) ist sehr gering, die gelöste Menge an Malzextrakt liegt zwischen 0,5 und 1,0 Gew.-%. Demzufolge sind auch die Unterschiede zwischen den einzelnen Werten sehr gering. Sie liegen im Bereich des Messfehlers. Eine Druck- oder Temperaturabhängigkeit des Lösungsverhaltens lässt sich unter diesen Voraussetzungen nicht feststellen. Gupta (2007) berichtet die Löslichkeit von Fructose und Glucose in Kohlendioxid von 18,3 $x10^{-6}$ Molanteil bei 75°C und 93 bar. Dieses Ergebnis impliziert, dass der Anteil an Malzextrakt, der in CO_2 gelöst ist, nur aus Wasser besteht.

Ein messbarer Unterschied lässt sich allerdings auf der linken Seite der Abb. 6.7 im aufgetragenen Phasenverhalten der Flüssigphase erkennen. Eine deutliche Abhängigkeit der Löslichkeit vom Druck ist bei allen vier Isothermen gegeben. Der Maximalwert der Gaslöslichkeit in Wasser wird bei allen Isothermen bei einem Druck von 300 bar erreicht.

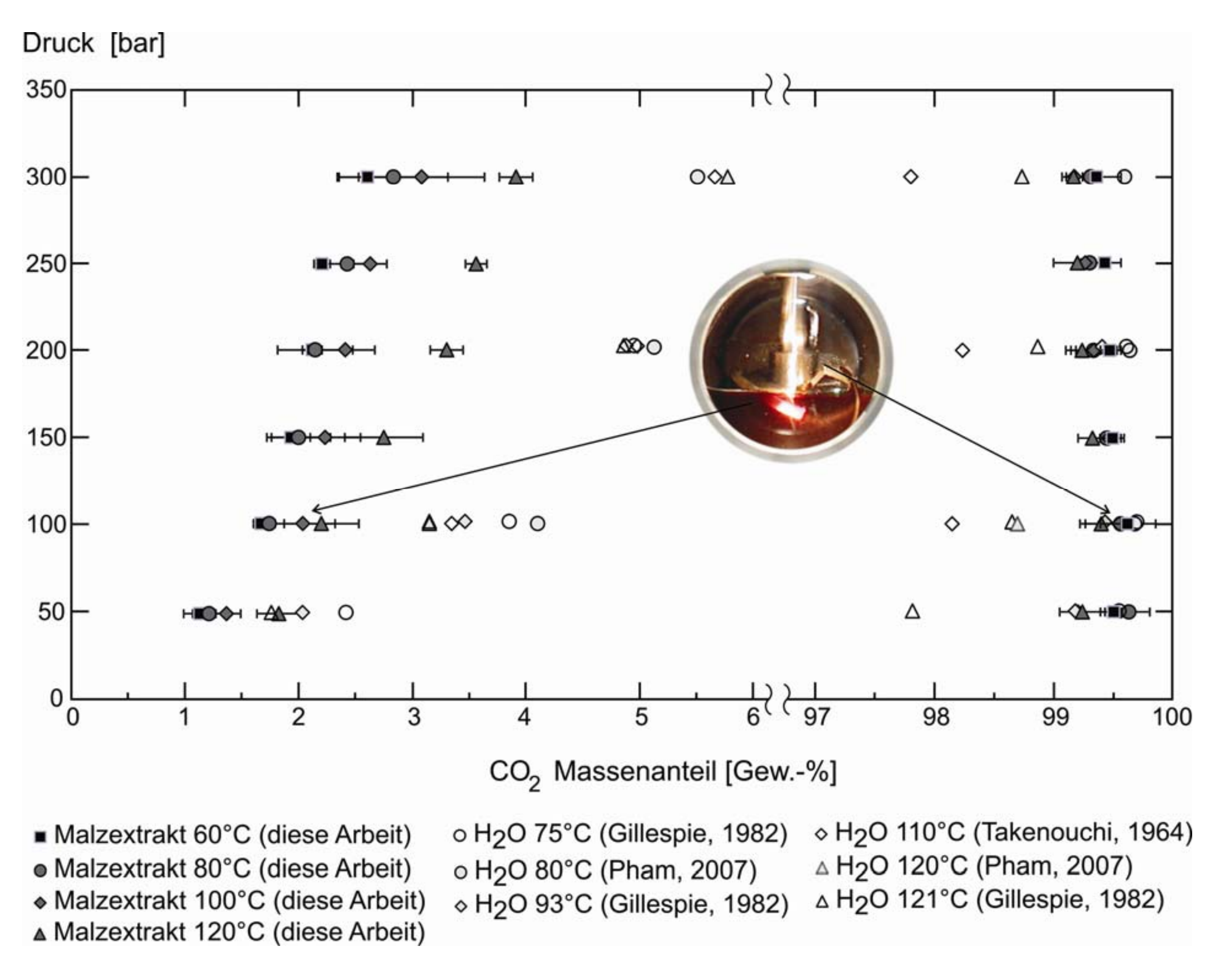


Abb. 6.7: Zusammensetzungen der koexistierenden Phasen der Systeme Malzextrakt/CO_2 und Wasser/CO_2

Beim Vergleichen der Löslichkeitskurven des Systems Malzextrakt/CO_2 mit dem von Wasser/CO_2 ist auf den ersten Blick zu erkennen, dass die Anwesenheit von Zucker die Löslichkeit von CO_2 in der Flüssigphase verringert. Dieses Verhalten wurde von Rischbieter (1996) und Vásquez (1994) bewiesen. Krinninger (1996) erwähnt, dass der erhöhte Zuckergehalt, wie z.B. bei Limonadengetränken von etwa 10%, zu einer geringeren Löslichkeit von CO_2 führt. Die CO_2-Löslichkeit wird auch durch den Salzgehalt oder durch die im Wasser gelöste Luft verringert. In Abb. 6.7 ist zu sehen, dass mit steigender Temperatur die Löslichkeit des CO_2 im Malzextrakt ansteigt. Dieses Verhalten ist eher ungewöhnlich, da normalerweise die Löslichkeit des CO_2 bei Erniedrigung der Temperatur begünstigt wird (Abb. 3.6). Um dieses Verhalten zu erklären, ist es wichtig, den Malzextrakt als komplexes und nicht als reines System zu betrachten. Dieses Mehrstoffssystem besteht aus verschiedenen Zuckerarten, Proteinen und Wasser; ihre Zusammensetzung ist aufgrund der Bräunungs-mechanismen in ständiger Veränderung, vor allem bei höheren Temperaturen. Für die Suche nach möglichen Erklärungen werden im Folgenden zwei Hypothesen vorgeschlagen:

Die erste Hypothese besteht darin, dass die Anwesenheit von Proteinen (Amine) im Malzextrakt und die spätere Bildung von sekundären Aminen während der Maillard-Reaktion die Löslichkeit von CO_2 erhöhen könnte (Dibenedetto, 2002; Littel, 1991). Die Affinität von Aminen (vor allem primäre und sekundäre Amine) zu CO_2 wird heutzutage für umweltfreundliche Verfahren zur CO_2-Abscheidung aus Emissionen in Kraftwerken verwendet. Die Reaktion zwischen Aminen und CO_2 ist reversibel (Leal, 1995; Hampe, 2003), was die höhere Menge an gelöstem CO_2 im Malzextrakt bei der Entspannung (s. Abb. 6.6) und Probenentnahme erklären könnte. Da die Wartezeit für die Einstellung des Gleichgewichtes bei den Versuchen bei höheren Temperaturen und Drücken drei bis vier Stunden beträgt, könnte in dieser Zeit die Reaktion zwischen Aminen und CO_2 stattfinden. Bei der Entspannung und Probenentnahme wird das CO_2 freigesetzt und deshalb eine höhere Menge an CO_2 gemessen. Veröffentlichungen zeigen eine sehr gute Affinität von Aminen für CO_2 bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck (1 mol CO_2 / mol Amine) (Dibenedetto, 2002) und eine Desorption von CO_2 beim Erhitzen auf 100°C. Da die Versuche bei höheren Drücken und Temperaturen durchgeführt wurden, könnte sich entsprechend dem Prinzip von Le Chatelier („Prinzip des kleinsten Zwangs"), ein anderes Reaktionsgleichgewicht einstellen. Dadurch kann die Reaktion der beiden Stoffe Kohlendioxid und Amine begünstigt werden. Dijkstra (2007) berichtet, dass höhere Drücke (bis 200 bar) die Reaktion von CO_2 und Aminen begünstigen, während höhere Temperaturen (bis 100°C) diese Reaktion nicht fördern. Demzufolge könnte die vorgestellte Hypothese das beobachtete Verhalten erklären.

Zusätzliche Versuche wurden mit einem vereinfachten System in Anwesenheit einer einzigen Zuckerart und in Abwesenheit von Proteinen durchgeführt. Das System D-Glucose (75 Gew.-%) / Wasser (25 Gew.-%) wurde bei 80°C, 120°C und bei Drücken von 100 bar und 200 bar untersucht. Die erhaltenen Löslichkeitswerte sind in Abb. 6.8 gezeigt. In Übereinstimmung mit dem Malzextrakt zeigen die Ergebnisse, dass das Glucose / Wasser System das gleiche Verhalten wie der Malzextrakt aufweist. In diesem Fall aber ist die Löslichkeit des Kohlendioxids geringer als beim Malzextrakt. Ausserdem haben sich die entnommenen flüssigen Proben gelb bis hellbraum verfärbt. Diesem Phänomen liegt ein chemischer Prozess zugrunde. Obwohl in diesem System die Maillard-Reaktion wegen des Fehlens von Aminen nicht stattfinden kann, kann die Erwärmung der Zuckerlösung zu chemischen Veränderungen führen, wie beispielsweise zu anomerischen Veränderungen, Dehydratierung und zur Bildung von ungesättigten Ringen wie z.B. Furanen (siehe Abschnitt 2.2.2). Die konjugierten Doppelbindungen und die Produkte der Kondensation von ungesättigten Ringen absorbieren Licht und weisen Farbe auf (Fennema, 1993). Durch diese Verbindungen entsteht die Farbveränderung und ein leichtes Aroma. Diese gebildeten Produkte entstehen auch während der Maillard-

Reaktion. Auf dieser Beobachtung basiert die zweite Hypothese: Die Erhöhung der Löslichkeit von Kohlendioxid mit der Temperatur in Zuckerlösungen ist auf die Affinität von Kohlendioxid zu Produkten der Bräunungsreaktionen (s. Abschnitt 2.2) zurückzuführen. Diese Produkte reagieren in einer reversiblen Form mit dem Kohlendioxid, das nach der Entspannung wieder freigesetzt wird. Um diese Hypothese zu bestätigen, wurde der Einfluss der Ruhezeit (Wartezeit für das Einstellen des Gleichgewichtes) beider Systeme (Glucose / Wasser und Malzextrakt) bei 120°C und 200 bar im Bezug auf die Einlösung des Kohlendioxids analysiert (Abb. 6.8). Die Ruhezeit lag zwischen 1 und 24 Stunden.

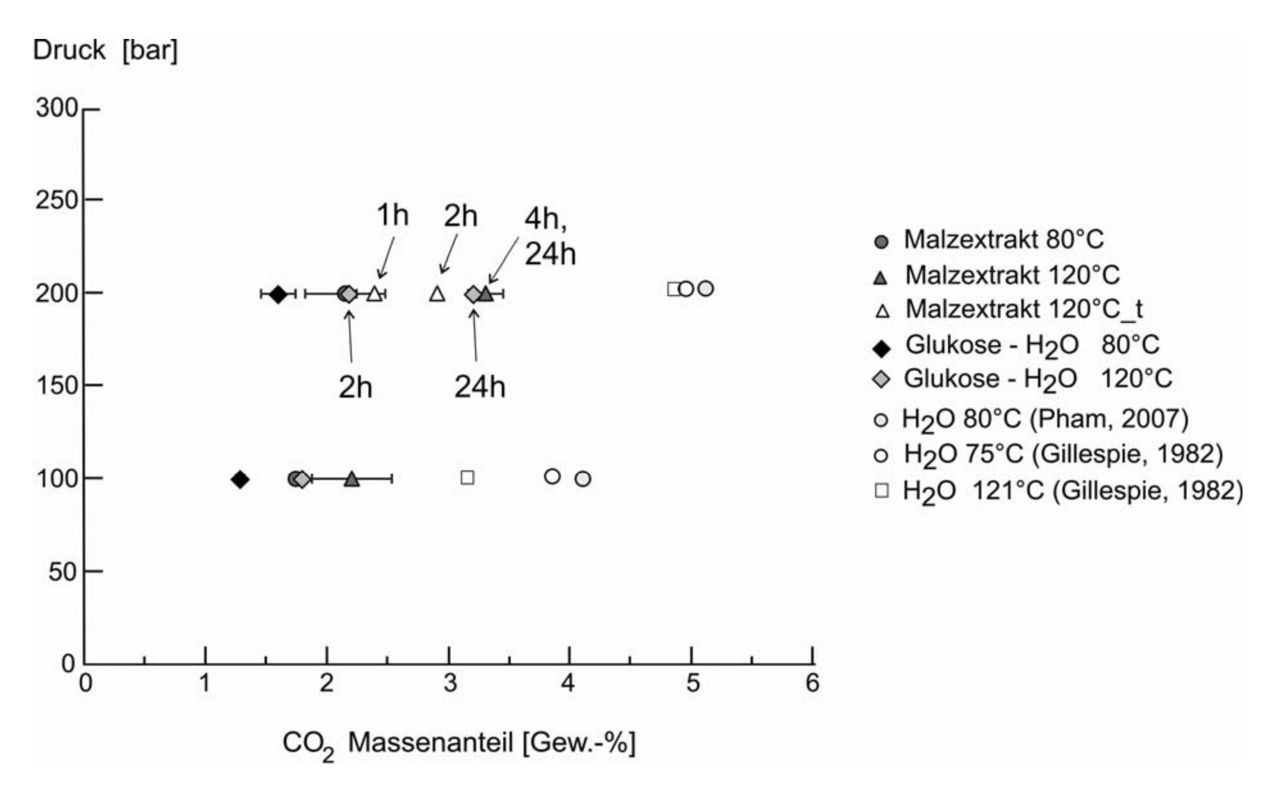


Abb. 6.8: Zusammensetzungen der Gasphase der Systeme Malzextrakt/CO_2 und Glucose/Wasser/CO_2

Der Prozentanteil an Kohlendioxid in der flüssigen Phase ist um 1 Gew.-% gestiegen, wenn die Wartezeit auf 24 Stunden verlängert wird. Eine längere Ruhezeit hat eine positive Auswirkung auf die Löslichkeit des Kohlendioxid, da eine längere Reaktionszeit die Bräunungsmechanismen fördert. Wie das Kohlendioxid tatsächlich in den gebildeten Komponenten absorbiert wird, ist nicht genau bekannt. Dennoch postulierte Kroh (2008) eine netzförmige dreidimensionale Struktur eines auf Kohlenhydraten basierten Melanoidins (Abb. 2.11) und man kann davon ausgehen, dass die Kondensation von ungesättigten Ringen die netzförmige Bildung von Molekülen mit sich bringt, welche mit dem Kohlendioxid mittels Wasserstoffbrücken reagiert.

Folglich können die zwei vorgestellten Hypothesen die zunehmende Löslichkeit mit steigender Temperatur erklären. Die höhere Löslichkeit von CO_2 im Malzextrakt im Vergleich zum Glucose/Wasser-System ist auf die Anwesenheit von Aminen und von verschiedenen Zuckerarten zurückzuführen.

6.1.2 Viskosität von Malzextraktlösungen unter Umgebungsdruck

Die Viskosität von Malzextrakt (im Lieferzustand ca. 25 Gew.-% Wasseranteil) und von Malzextraktlösungen wurde mit unterschiedlichen Wasseranteilen (40 und 60 Gew.-%) bei verschiedenen Temperaturen (20, 30, 40, 60, 80°C) ermittelt, um die Förderbarkeit mit den verfügbaren Pumpen zu prüfen.

Der Wassergehalt der Malzextraktlösungen wurde durch Zugabe von deionisiertem Wasser eingestellt, danach refraktometrisch überprüft und anschließend wurde, wie im Abschnitt 4.2.1 beschrieben, die Viskosität gemessen. Die Abb. 6.9 zeigt die Viskositätskurven des Malzextraktes bei unterschiedlichen Temperaturen. Es ist zu sehen, dass mit steigender Temperatur und zunehmender Scherrate die Viskosität des Malzextraktes abnimmt. Je höher die Temperatur ist, desto geringer ist die Anziehungskraft zwischen den einzelnen Molekülen, und desto höher ist die Beweglichkeit der Moleküle. Dadurch verringert sich die Viskosität.

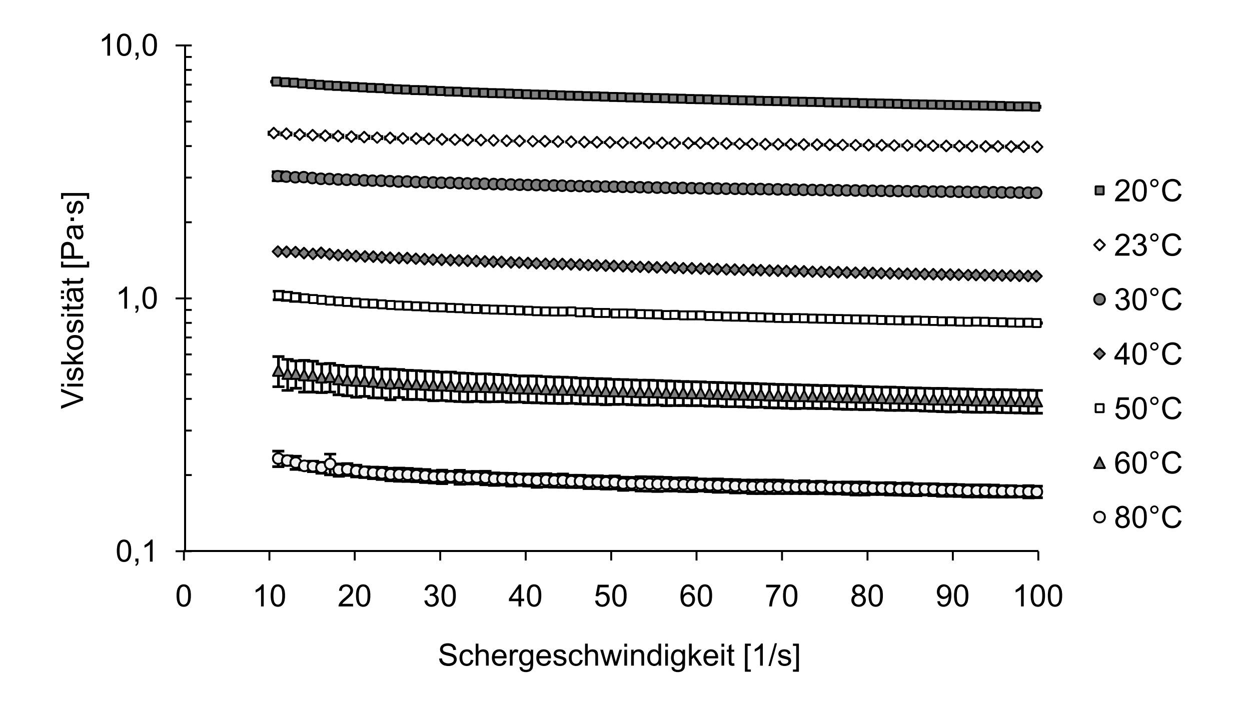


Abb. 6.9: Viskositätskurven des Malzextraktes bei 20, 23, 30, 40, 50, 60 und 80°C

Die Form der Viskositätskurve zeigt, dass der Malzextrakt schwach strukturviskos ist. Die Viskosität nimmt geringfügig ab, wenn die Scherrate erhöht wird. Technisch gesehen bedeutet dies, dass die verarbeitete Substanz auf eine Druck- oder

Schubspannungssteigerung mit einer überproportionalen Erhöhung der Fließgeschwindigkeit reagiert (Schramm, 2002).

Bei 20°C und niedriger Scherrate (15 s^{-1}), weist der Malzextrakt eine sehr hohe Viskosität (das etwa 8000-fache von Wasser bei 20°C) auf. Bei steigenden Schergeschwindigkeiten (ca. 100 s^{-1}) nähert sich die Viskosität asymptotisch einen Grenzwert. Bei höhere Scherraten (100 s^{-1}) zeigt der Malzextrakt eine ca. 5700-fache höhere Viskosität als Wasser (1 mPa·s). Schramm (2002) erwähnt als typische Viskositätswerte bei 20°C für Honig von etwa 10 Pa·s. Damit ist die dynamische Viskosität des unverdünnten Malzextraktes ähnlich der von Honig.

Geringe Temperaturerhöhungen bewirken im Bereich unter 40°C eine sehr starke Viskositätssenkung. Bei höheren Temperaturen im Bereich zwischen 60 und 80°C ändert sich dagegen die Viskosität nur noch geringfügig. Bei 80°C ergibt sich eine Viskosität von 0,172 Pa·s. Mit steigender Temperatur wird das newtonische Plateau nahezu konstant.

Für die Versuche muss der Extrakt in pumpfähiger Form, mit geeignet geringer Viskosität vorliegen. Die Ergebnisse zeigen, dass das durch eine Bevorratung bei erhöhten Temperaturen erfolgen kann. Gleichzeitig jedoch haben erhöhte Lagerungstemperaturen einen Einfluss auf die Produktqualität (Farbe, Aroma, Zusammensetzung, usw.). Wie bereits aus den qualitativen Phasengleichgewichtsuntersuchungen entnommen werden kann, kommt es aufgrund von Reaktionen unter anderem zu einer Farbintensivierung. Gleichzeitig verändert sich die Zusammensetzung. Die Viskosität der Malzextraktlösung kann auch durch die Zugabe von Wasser reduziert werden. Deshalb wurden Messungen mit verdünnten Malzextraktlösungen durchgeführt. Die Tab. 6.3 zeigt die dynamische Viskosität von Malzextraktlösungen mit 40 Gew.-% bzw. 60 Gew.-% Wasseranteil bei verschiedenen Temperaturen von 20, 30, 40, 60 und 80°C und einer Schergeschwindigkeit von 100 s^{-1}. Abb. 6.10 vergleicht die unterschiedlichen Viskositäten des Malzextraktes mit denen der Malzextraktlösungen bei 20°C.

Die Viskosität von unverdünntem Malzextrakt bei 80°C und der Malzextraktlösung mit 40 Gew.-% Wasseranteil bei 20°C sind etwa gleich. Die Viskosität einer Malzextraktlösung bei 20°C mit 60 Gew.-% Wasseranteil ist um ein 10-faches höher als die von Wasser bei 20°C. Für eine problemlose Beförderung des Malzextraktes mittels der Edukt-Dreikopfmembranpumpe (Abschnitt 5.2.1) reicht eine Erwärmung auf 60°C. Allerdings ist eine Verdünnung des Malzextraktes auf 40 Gew.-% Wasseranteil für den Betrieb bei Raumtemperatur mit der Peristaltikpumpe (Abschnitt 5.1) notwendig. Eine Verdünnung auf 60 Gew.-% Wasseranteil ist für eine Beförderung nicht notwendig. Darüber hinaus wurde beobachtet, dass eine Verdünnung des Malzextraktes auf 60 Gew.-% Wasseranteil zu einer beschleunigten Sedimentation von

Feststoffen führt. Aufgrund der drastisch verringerten Viskosität der Lösung nimmt die stationäre Sinkgeschwindigkeit der Schwebstoffe zu und es kommt innerhalb kurzer Zeit zu einer Entmischung. Für die Bevorratung in den Versuchsanlagen bedeutet dies, dass bei höheren Verdünnungsstufen ein Rührwerk zur Durchmischung eingesetzt werden sollte.

Tab. 6.3: Dynamische Viskosität von Malzextrakt und Malzextraktlösungen bei verschiedenen Temperaturen

Viskosität [Pa·s]			
Temperatur [°C]	Wasseranteil [Gew.-%]		
	25	40	60
20	5,73	0,18	0,014
30	2,62	0,11	0,010
40	1,22	0,07	0,008
60	0,39	0,04	0,006
80	0,17	0,02	0,006

zum Vergleich: Viskosität des Wassers bei 20°C = 1,0 mPa·s

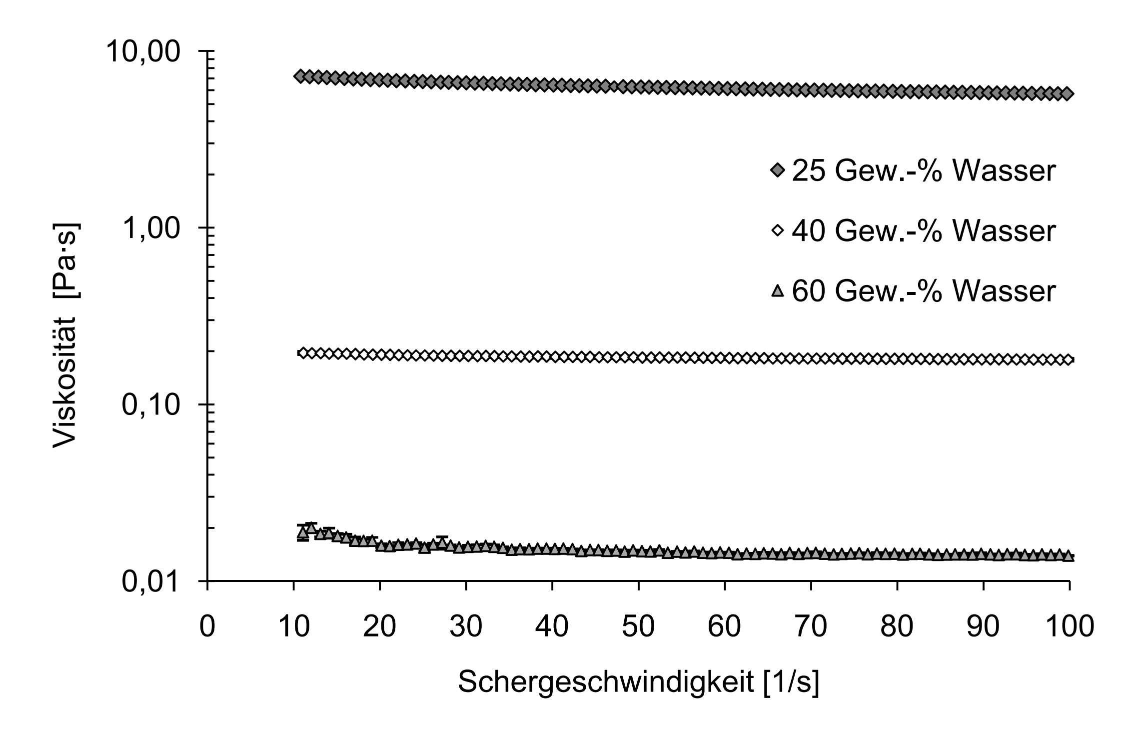


Abb. 6.10: Viskositätskurven von Malzextrakt und Malzextraktlösungen bei 20°C

6.1.3 Dynamische Viskosität des Malzextraktes unter CO_2 bei hohem Druck

Die Messungen der Viskosität der gasgesättigten malzextraktreichen Flüssigphase sind für die Zerstäubung im PGSS-Trocknungsverfahren wichtig. Die Viskosität der flüssigen Phase wurde für die folgenden Temperaturen und Drücke bestimmt: 80°C, 100°C und 120°C bei 50, 100, 150, 200, 250 und 300 bar. Messungen bei Drücken über 200 bar konnten bei 120°C nicht durchgeführt werden, da sich Verkrustungen aus Zuckern auf dem eingesetzten Quarzviskosimeter bildeten und dadurch keine zuverlässige Messung möglich war. Die ermittelte Viskosität der gasgesättigten malzextraktreichen Flüssigphase in Abhängigkeit des Druckes ist in der Abb. 6.11 dargestellt.

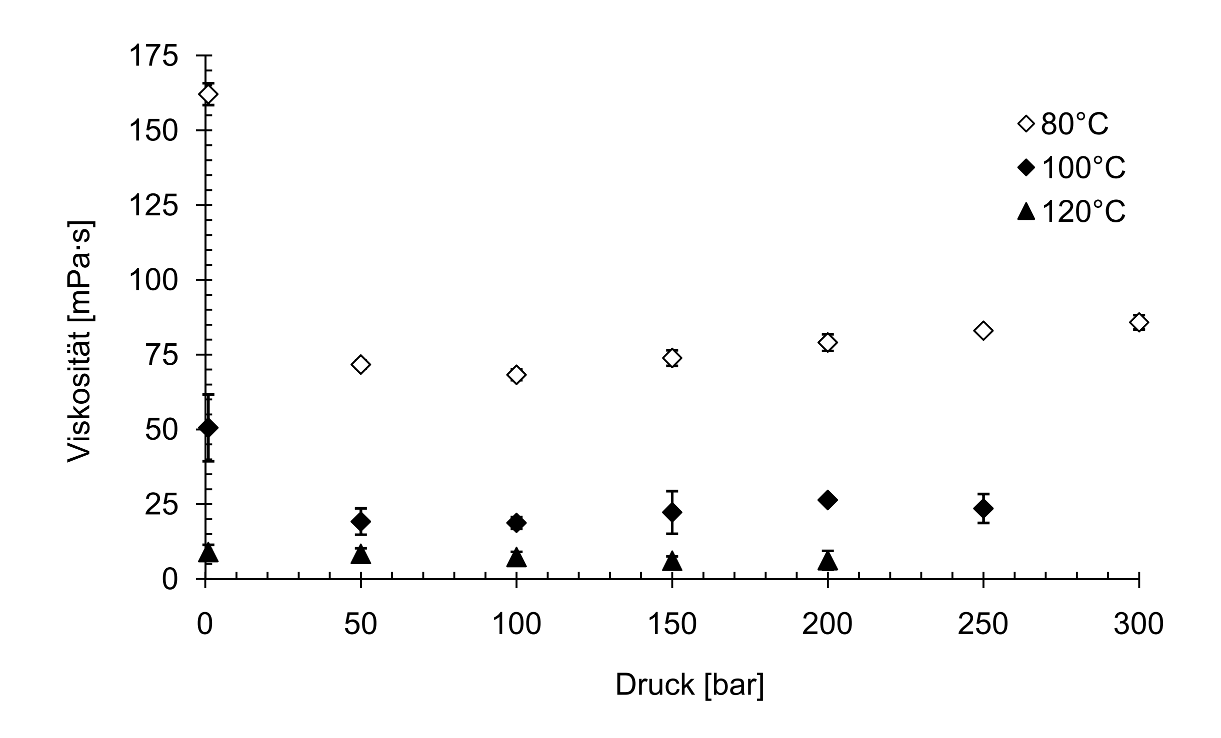


Abb. 6.11: Viskosität von Malzextrakt/CO_2 bei verschiedenen Drücken und Temperaturen

Die Viskosität nimmt bei gleichem Druck mit steigender Temperatur ab. Bei 80 und 100°C nimmt die Viskosität mit steigendem Druck von einem bis etwa 100 bar ab, bei weiterer Druckerhöhung steigt die Viskosität entweder weiter leicht an oder bleibt nahezu konstant. Diese Beobachtung ist auf die Einlösung des Kohlendioxids zurückzuführen. Es ist zu erkennen, dass die Viskosität des Malzextraktes durch die Einlösung von Kohlendioxid bei 80°C um 57 % erniedrigt wurde. Bei 120°C wurde keine Absenkung der Viskosität von Malzextrakt festgestellt. Eine weitere Druckerhöhung verursacht keine merkliche Absenkung der Viskosität. Ab 150 bar steigt die Viskosität trotz steigender CO_2-Aufnahme mit dem statischen Druck und der Bildung von Melanoidinen (hochmolekulare Moleküle).

6.2 Bräunung durch thermische Behandlung

6.2.1 Reaktionskinetik der Maillard-Reaktion

Da die Maillard-Reaktion eine wichtige Rolle im Bezug auf die Qualität des Malzextraktes spielt, wird die Auswirkung der Hitzebehandlung auf den Verlauf der Maillard-Reaktion im Malzextrakt analysiert. Der Ablauf der Maillard-Reaktion wird anhand der Farbveränderung beurteilt. Dabei werden die Reaktionsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Temperaturen experimentell bestimmt. Mit diesen Kenntnissen wird die Erhitzungszeit und Temperatur festgelegt, bei denen der Malzextrakt während der Sprühversuche im Eduktbehälter verweilen kann, ohne eine nennenswerte Farbveränderung (5 %) zu erfahren. Daraufhin werden äquivalente Verweilzeiten im statischen Mischer im Abschnitt 6.4.11 anhand der Farbänderung definiert.

Die thermischen Behandlungen von Malzextrakt wurden nach dem im Abschnitt 4.6.1 beschriebenen Vorgehen mit dem in Tab. 6.4 vorgegebenen Versuchsparametern durchgeführt.

Tab. 6.4: Versuchsparameter der thermischen Behandlung von Malzextrakt

Parameter	Wert	beobachtete Variable
Temperatur [°C]	60, 80, 90	Farbe [EBC]
Verweilzeit [min]	0, 30, 60, 90, 120	

Nach der thermischen Behandlung wurde der Farbwert gemessen und anschließend die Unterschiede zwischen den Behandlungen statistisch bewertet. Die Abb. 6.12 zeigt die Ergebnisse der Messreihen, den Farbwert in Abhängigkeit der Temperatur und der Verweilzeit. Für jede untersuchte Temperatur ist die Beziehung zwischen Farbwert und Zeit bis 120 min linear ($R^2 \geq 0{,}993$). Die Steigung der Geraden der einzelnen Messreihen ist dabei umso größer, je höher die Erhitzungstemperatur gewählt wird.

Wie in Abb. 6.12 zu erkennen ist, ist für jede untersuchte Temperatur die Beziehung zwischen Farbwert und Zeit linear (Kinetik 0-ter Ordnung) und lässt sich durch die Gl. 9 beschreiben.

$$F\,[EBC] = t\,[min] \cdot k_{(T)} + F_0 \qquad \text{Gl. 9}$$

$k_{(T)}$[EBC/min]; F_0[EBC]

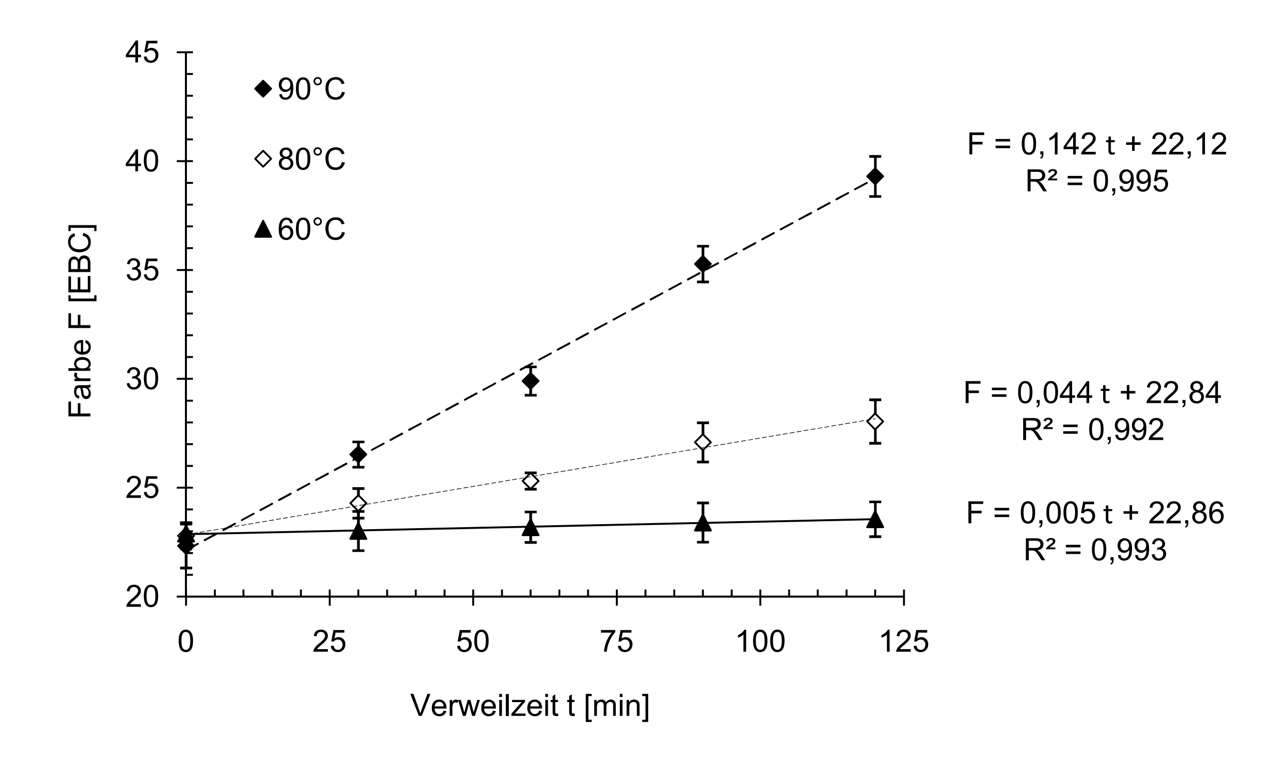


Abb. 6.12: EBC-Werte in Abhängigkeit von Erhitzungsdauer und -temperatur

Die Steigungen der Ausgleichsgeraden der Messpunkte der Abb. 6.12 stellen die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten ($k_{(T)}$) der Farbveränderung dar.

Jede behandelte Probe wurde mit dem unbehandelten Malzextrakt mittels des Zweistichproben-t-Tests (Irrtumswahrscheinlichkeit $\leq$ 5 %) verglichen. Der Zweistichproben-t-Test ist ein Hypothesentest, der anhand der Mittelwerte zweier Stichproben prüft, ob die Erwartungswerte zweier Grundgesamtheiten einander statistisch gleich oder unterschiedlich sind. Nach der statistischen Analyse fallen die Messwerte der Messreihe bei 60°C komplett in den statistischen Schwankungsbereich. Selbst bei einer Erhitzungsdauer von 120 Minuten besteht kein statistisch signifikanter Unterschied zu den unbehandelten Proben.

Aus den Ergebnissen lässt sich ableiten, dass die maximale Temperatur des Vorlagebehälters und der Leitungen der Sprühanlage bei einer maximalen Verweilzeit von 120 Minuten 60°C betragen darf. Unter diesen Bedingungen sind keine signifikanten Farbveränderungen des Malzextraktes zu erwarten.

Beim Pulverisieren von Malzextrakt mittels des PGSS-Verfahrens erfährt der Malzextrakt im statischen Mischer eine kurzzeitige (Millisekunden bis Sekunden) Erwärmung durch die Vermischung mit heißem Kohlendioxid. Aus diesem Grund wurde eine zusätzliche Versuchsreihe bei 100°C durchgeführt. Diesmal betrugen die Verweilzeiten 1 bis 15 min. Die Ergebnisse sind in der Abb. 6.13 dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass der Verlauf der Bräunungsreaktion bis zu einer Erhitzungsdauer von 5 Minuten vermutlich linear verläuft, danach besteht kein linearer

Zusammenhang mehr. Laut empirischen Ergebnissen erfolgt die Reaktion bei 100°C annähernd nach erster Ordnung.

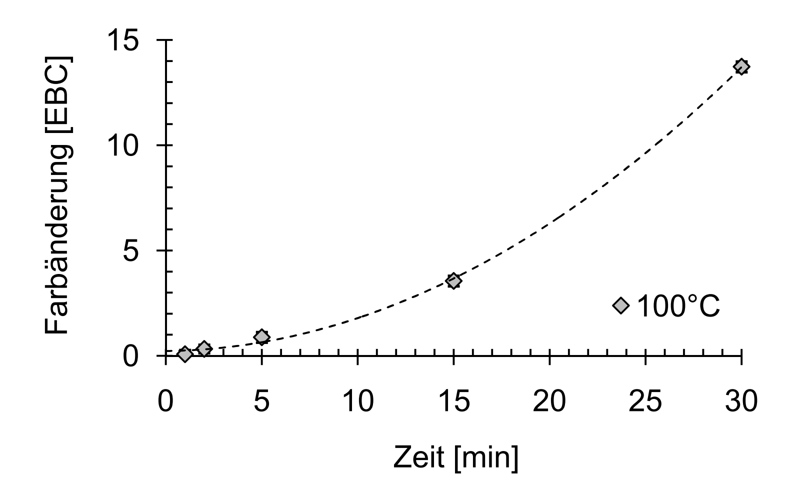


Abb. 6.13: Farbveränderung in Abhängigkeit der Erhitzungsdauer

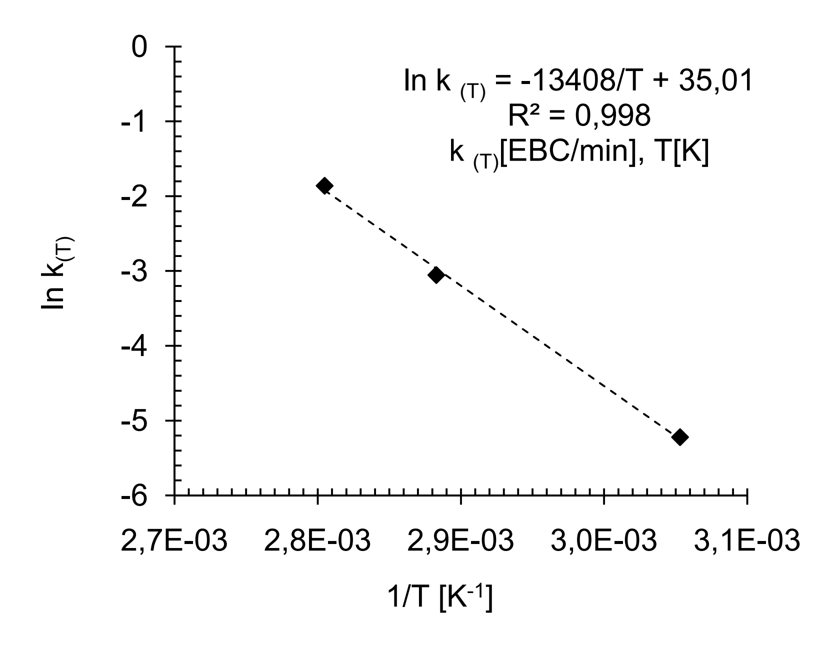
Okazaki (2001) erwähnt, dass die Maillard-Reaktion bei 100°C und hydrostatischen Drücken von 1 bis 4000 bar einer Reaktion erster Ordnung folgt. Dieses Verhalten ist allerdings ab 105°C nicht mehr gültig, da die Reaktionsordnung dann höher ist. Die experimentellen Haltezeiten nach Okazaki, betragen zwischen 5 und 30 Minuten, dabei ist zu erkennen, dass während der ersten 5 Minuten der Behandlung die Reaktion nahezu linear verläuft. Das belegt die Vermutung, dass bei kurzzeitigen Behandlungen mit einer Reaktion nullter Ordnung gerechnet werden kann.

Aus diesem Grund werden für die Berechnungen der Reaktionsgeschwindigkeiten bei höheren Temperaturen (bis 160°) mit Hilfe des Arrhenius-Ansatzes nur die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten ($k_{(T)}$) „0-ter Ordnung, die bei der Behandlungen bei 60, 80 und 90°C erhalten wurden, verwendet. Die Tab. 6.5 zeigt das Bestimmtheitsmaß (R^2) der Gleichungen der Ausgleichsgeraden von Abb. 6.12 die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten und die Werte für die Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten im Bezug auf die Temperatur nach Arrhenius (s. Abb. 6.14).

Tab. 6.5: Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient der Farbveränderung in Abhängigkeit der Temperatur

T [°C]	R^2	Näherung	$k_{(T)}$ [EBC/min]	ln $k_{(T)}$	1/T [K^{-1}]
60	0,993	F = 0,005·t + 22,86	0,005	-5,221	3,00E-03
80	0,992	F = 0,044·t + 22,84	0,044	-3,055	2,83E-03
90	0,995	F = 0,142·t + 22,12	0,142	-1,861	2,75E-03

Farbe F[EBC]; Zeit t[min]



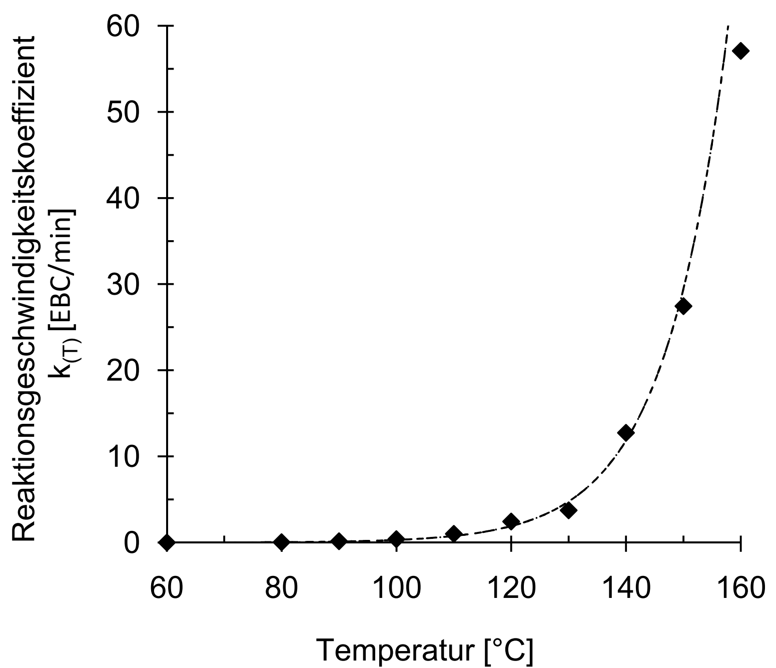


Abb. 6.14: Korrelation zwischen ln $k_{(T)}$ und der Temperatur (oben), berechnete Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten in Abhängigkeit der Temperatur (unten)

Anhand dieser abgeschätzten Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten werden im Abschnitt 6.4.11 die äquivalenten Verweilzeiten im statischen Mischer bestimmt, bei denen ein bestimmter Bräunungsgrad eintritt.

Nach dem Arrhenius-Ansatz besteht eine lineare Beziehung zwischen dem natürlichen Logarithmus von $k_{(T)}$ und dem Kehrwert der zugehörigen Temperatur. Die Arrhenius-Gleichung lautet wie folgt:

$$k_{(T)} = k_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{R\,T}} \longrightarrow \ln \frac{k_{(T)}}{k_0} = -\frac{E_a}{R\,T}$$ Gl. 10

Ea : Aktivierungsenergie [J/mol]
T : Temperatur [K]
R : universelle Gaskonstante = 8,3145 [J/(mol·K)]
$k_{(T)}$: Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient [EBC/min]
k_0 : Reaktionsgeschwindigkeitskonstante [EBC/min] für 1/T=0

Zwischen den Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten der Messreihen und ihrer zugehörigen Temperatur lässt sich die Beziehung nach Arrhenius feststellen (Abb. 6.14):

$$\ln k_{(T)} = -13408K/T + 35{,}01$$ Gl. 11

Damit ergibt sich folgender Wert für die Aktivierungsenergie E_a der Bräunungsreaktion:

$$E_a = 13408K \cdot R \rightarrow E_a = -\,13408K \cdot 8{,}1345 \frac{J}{mol \cdot K} = 109 \frac{kJ}{mol}$$ Gl. 12

Kessler (1996) gibt in der Größenordnung die Aktivierungsenergie von 50 bis 150 kJ/mol für chemische Reaktionen wie Vitaminabbau, Bräunungsreaktionen, Bildung von Hydroxymethylfurfural (HMF), Enzyminaktivierung, usw. an. Okazaki (2001) hat die Aktivierungsenergie von Bräunungsmechanismen bei hydrostatischen Drücken zwischen 1 und 4000 bar untersucht und gibt Werte zwischen 94,3 und 105,3 kJ/mol an. Er erwähnt, dass die Aktivierungsenergie bei Hochdruck unverändert bleibt. Die in der vorliegenden Arbeit experimentell erhaltene Aktivierungsenergie stimmt in ihrer Größenordnung mit den Literaturdaten überein.

6.2.2 Einfluss verdichteter Gase auf die Maillard-Reaktion

In diesem Abschnitt wird der Einfluss des verdichteten Kohlendioxids auf die Maillard-Reaktion untersucht. Da die PGSS-Sprühversuche bei höheren Drücken mit der Verwendung von Kohlendioxid stattfinden, muss man wissen, inwiefern die Kinetik der Maillard-Reaktion durch den Druck und das Kohlendioxid beeinflusst wird. Die Parameter und Ergebnisse der durchgeführten Versuchsreihe sind in der Tab. 6.6 dargestellt.

Tab. 6.6: Farbwerte [EBC] der Druck- und Temperatur behandelten Malzextraktproben

Temperatur [°C]	25	100				
Verweilzeit [min]	-	60				
Gas	-	-	CO_2		N_2	
Druck [bar]	-	1	50	200	50	200
Farbwert [EBC] ± 0,2	33,9	71,0	67,9	67,2	69,3	67,5
Farbveränderung [EBC] ± 0,4	-	37,1	34,0	33,1	35,4	33,6
Unterschied zu Referenz [%]	-	0	-8,4	-10,7	-4,4	-9,3
Kodierung	Nullwert	Referenz	CO_2 _50	CO_2 _200	N_2 _50	N_2 _200

Der Ausgangsfarbwert von Malzextrakt beträgt 33,9 EBC Einheiten. Nach der thermischen Behandlung bei 100°C und 60 Minuten ist der Farbwert auf 71 EBC gestiegen. Nach den Temperatur- und Druckbehandlungen sind die Farbänderungen um 4,4 bis 10,7 % niedriger als die temperaturbehandelten Proben (Referenz). Je höher der Druck ist, desto niedriger ist die Farbveränderung; das heißt, dass die Druckbehandlung mit Kohlendioxid und Stickstoff eine hemmende Wirkung auf die Maillard-Reaktion hat (Abb. 6.15).

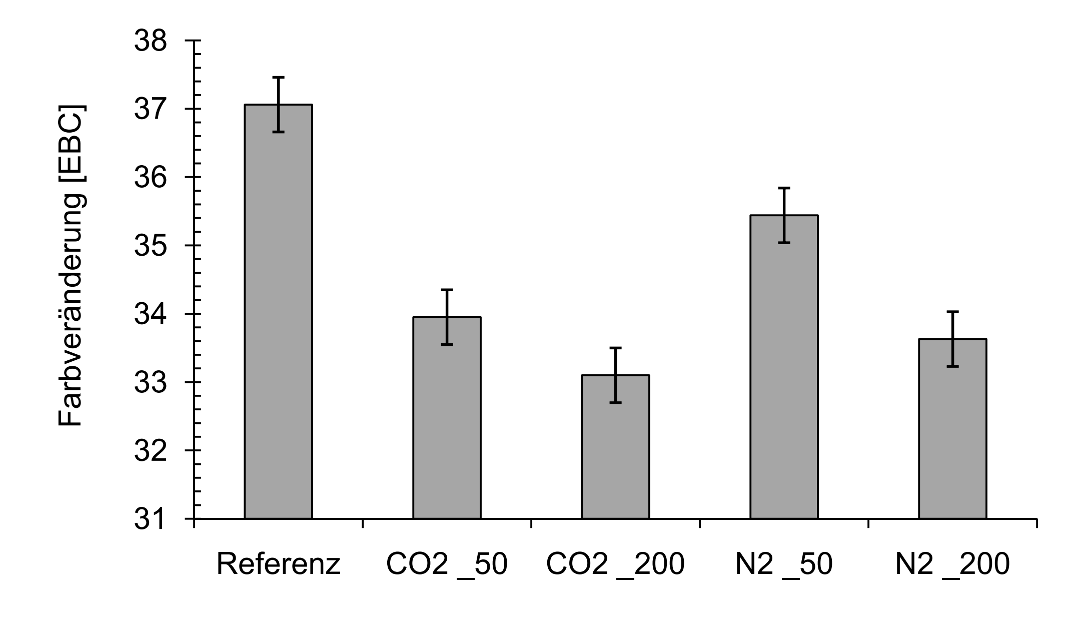


Abb. 6.15: Farbveränderungen von Malzextrakt bei Temperatur- und Druckbehandlungen

Des Weiteren ist bei 50 bar die hemmende Wirkung von Kohlendioxid größer als die von Stickstoff (Vergleich CO_2_50 und N_2_50). Ein möglicher Grund dafür kann eine pH-Wertveränderung sein, da CO_2 durch die Einlösung im Malzextrakt den pH-Wert verringert und damit die Maillard-Reaktion langsamer abläuft. In gesäuerten Lösungen liegt die Aminogruppe protoniert vor. Dadurch ist die Bildung von Glycosylamine gehemmt (Fennema, 1993). Die Beobachtungen stimmen mit den Ergebnissen von Xu (2010) bei der Untersuchung von Ribose-Cysteine mit überkritischem Kohlendioxid überein. Die Farbveränderungen der Versuche bei 200 bar in Gegenwart von Kohlendioxid und Stickstoff sind ähnlich (Vergleich CO_2_200 und N_2_200).

Bei der Probenentnahme trennt sich das CO_2 wieder vom Malzextrakt. Die pH-Werte der Proben haben sich nach der Behandlung nicht verändert.

Die Hemmung der Maillard-Reaktion entsteht demnach zum einen durch den Druck und zum anderen durch die Verringerung des pH-Wertes.

6.2.3 Charakterisierung der Maillard-Reaktion

Da sich während der Maillard-Reaktion zahlreiche Komponenten bilden, ist eine Beurteilung des Reaktionsverlaufes durch einen summarischen Indikator empfehlenswert. Die Thiobarbitursäurezahl gilt als derartige summarische Kenngröße für die thermische Belastung von Malz und Würze. Sie ist eine Kennzahl, die neben 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) eine Vielzahl von Produkten der Maillard-Reaktion und andere organische Verbindungen erfasst. In diesem Abschnitt wird der Zusammenhang zwischen der Farbe (EBC-Wert) und der Thiobarbitursäurezahl (TBZ), dargestellt.

Die Thiobarbitursäurezahl von verschiedenen thermisch behandelten Proben (mittels PGSS hergestellten Pulvern) wurde bestimmt. Die Abb. 6.16 zeigt die erhaltenen TBZ-Werte im Vergleich zu den Farbwerten. Es ist zu sehen, dass die Beziehung zwischen den EBC-Farbwerten und der TBZ linear ist und, dass mit einer statistischen Sicherheit von 96 % die Farbwerte mit den TBZ Werten korrelieren (Abb. 6.16). Diese Korrelation besagt, daß sich die TBZ zur Abschätzung der Bräunung im Temperaturbereich bis 150°C gut eignet.

Zahlreiche Autoren wie Okazaki (2001), Tamaoka (1991) und Xu (2009) haben auch den Verlauf der Maillard-Reaktion mittels der Farbintensität bei 430 nm beschrieben.

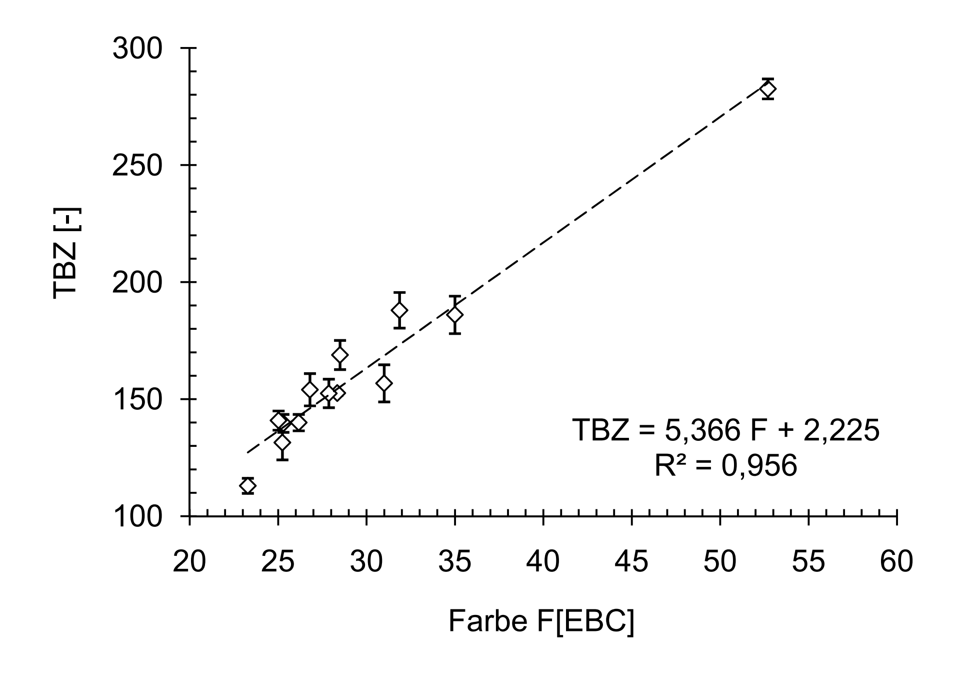


Abb. 6.16: TBZ-Werte in Abhängigkeit von der Farbe für verschiedene thermisch behandelte Proben

Es wurde zusätzlich die Menge an Hydroxymethylfurfural in den Proben mittels IR (Infrarotspektroskopie) und analytischen Methoden, wie Winkler (DIN10751-1, 1992) und White (DIN10751-2, 1999), bestimmt. HMF gehört zu den Substanzen der Maillard-Reaktion und dient in der Lebensmittelbeurteilung überwiegend als Indikator für Hitze- und Lagerungsschäden. Die Kontrolle der Melanoidin-Bildung kann indirekt über die Bestimmung von HMF erfolgen (Eisenbrand, 1995). In der Regel geht ein erhöhter HMF-Gehalt mit einer sensorischen Qualitätsminderung einher. Heutzutage wird HMF als eine Risikokomponente betrachtet, da dieser Stoff krebserregend sein könnte. Die Bestimmung des HMF wurde durchgeführt, um herauszufinden, ob das erzeugte Pulver diese potenziell toxische Substanz enthält. In den Proben wurde kein HMF gefunden.

6.3 Parametereinflüsse bei der Sprühtrocknung

In den nachfolgenden Absätzen werden die Ergebnisse der Sprühtrocknungsversuche zur Pulverisierung von Malzextrakt vorgestellt. Die Variablen für die Pulverisierungsversuche waren: Trockenmasseanteil der Lösung, Eintrittstemperatur der Trocknungsluft, Menge an Zerstäubungsluft und Dauer der Versuche. Die hergestellten Pulver wurden hinsichtlich des Restfeuchtegehalts, der Partikelgröße, des Bräunungsgrades, des Kompaktierungsverhaltens, der Partikelmorphologie, der Fließfähigkeit, des pH-Wertes, der Feuchteaufnahmekapazität und der Schütt- und Rütteldichte untersucht und verglichen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden insgesamt 34 Sprühversuche durchgeführt, bei denen die Versuchsparameter, wie in der Tab. 6.7 beschrieben,

variierten. Es werden 22 Versuche hier einer näheren Bewertung und Auswertung unterzogen, weil die Übrigen keine zusätzliche Information geliefert haben (deren Versuchsparameter und Ergebnisse sind in der Tab. 9.10 im Anhang zu finden).

Tab. 6.7: Versuchsparameter der Sprühtrocknungsversuche

Versuchsparameter	Bereich
Eintrittstemperatur derTrocknungsluft [°C] ± 1	80 - 175
Luftaustrittstemperatur [°C] ± 1	50 - 103
Menge an Trocknungsluft [Nm^3h^{-1}] ± 1	86 - 105
Trockenmasseanteil der Malzextraktlösung [Gew.-%] ± 0,5	55 - 65
Sprührate [kgh^{-1}] ± 0,05	1,84 - 2,47
Zerstäubungsluft [Nm^3h^{-1}] ± 0,25	6 -10
Bohrungsdurchmesser der Düse [mm]	1
Versuchsdauer [min]	15-180

Die Abb. 6.17 zeigt das Schema des experimentellen Vorgehens bei den Versuchen zur Sprühtrocknung.

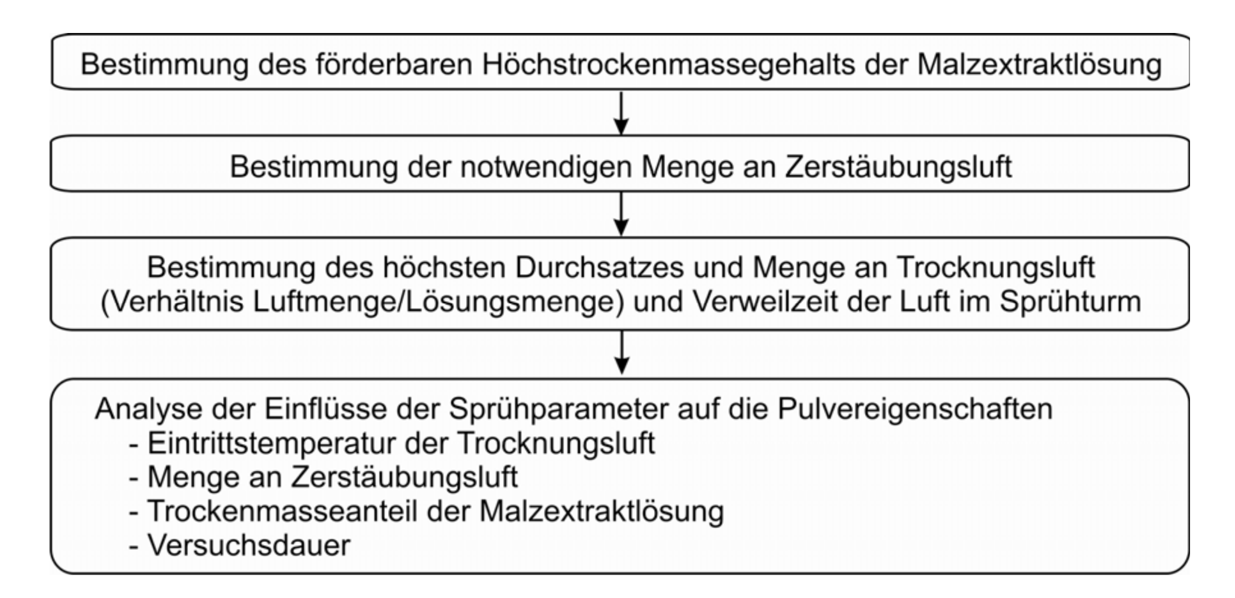


Abb. 6.17: Schema des experimentellen Vorgehens bei den Sprühtrocknungsversuchen

Zunächst wurde der höchste Trockenmasseanteil der Malzextraktlösung bestimmt. Verschiedene Verdünnungen von Malzextrakt (ursprünglicher Malzextrakt, Lösungen mit 70 %, 65 %, 60 %, 55 % und 50 Gew.-% TS) wurden per Wägung vorbereitet und Förderversuche durchgeführt. Die ursprüngliche Malzextraktlösung (75 Gew.-% TS) konnte nicht gepumpt werden. Lösungen mit 70 Gew.-% TS konnten nur mit Schwierigkeiten gefördert werden. Bei der maximalen Leistung der Pumpe wurde ein Massenstrom von weniger als 1 kg/h gefördert. Eine Zerstäubung der 70 %-igen Lösung in feine Partikel war bei maximaler Zerstäubungsluftmenge nicht möglich. Für die Versuche wurde daher eine maximale Konzentration an Trockenmasse von

65 Gew.-% festgelegt. Die Leistung der Pumpe wurde je nach Umgebungstemperatur und Verdünnungsstufe der Lösung kalibriert. Die Abb. 9.1 im Anhang zeigt die Menge an geförderter Malzextraktlösung bei 60 Gew.-% TS in Abhängigkeit von der Einstellung der Pumpe bei 18°C und 26°C.

Als Zweites wurde die notwendige Menge an Zerstäubungsluft bestimmt. Es ist grundsätzlich möglich, die erzeugte Partikelgröße durch die Menge an Zerstäubungsluft einzustellen. Bei Verwendung einer größeren Menge an Luft sind die erzeugten Tropfen feiner und die Trocknung verläuft schneller. Die Viskosität der Lösung spielt ebenfalls eine wichtige Rolle bei der Bildung der Tropfen. Die Abb. 6.18 zeigt den gebildeten Sprühkegel bei der Verwendung verschiedener Mengen an Zerstäubungsluft und unterschiedlicher Konzentration an Trockensubstanz der Lösung [Gew.-%], bei einem konstanten Lösungsmassenstrom [kg/h].

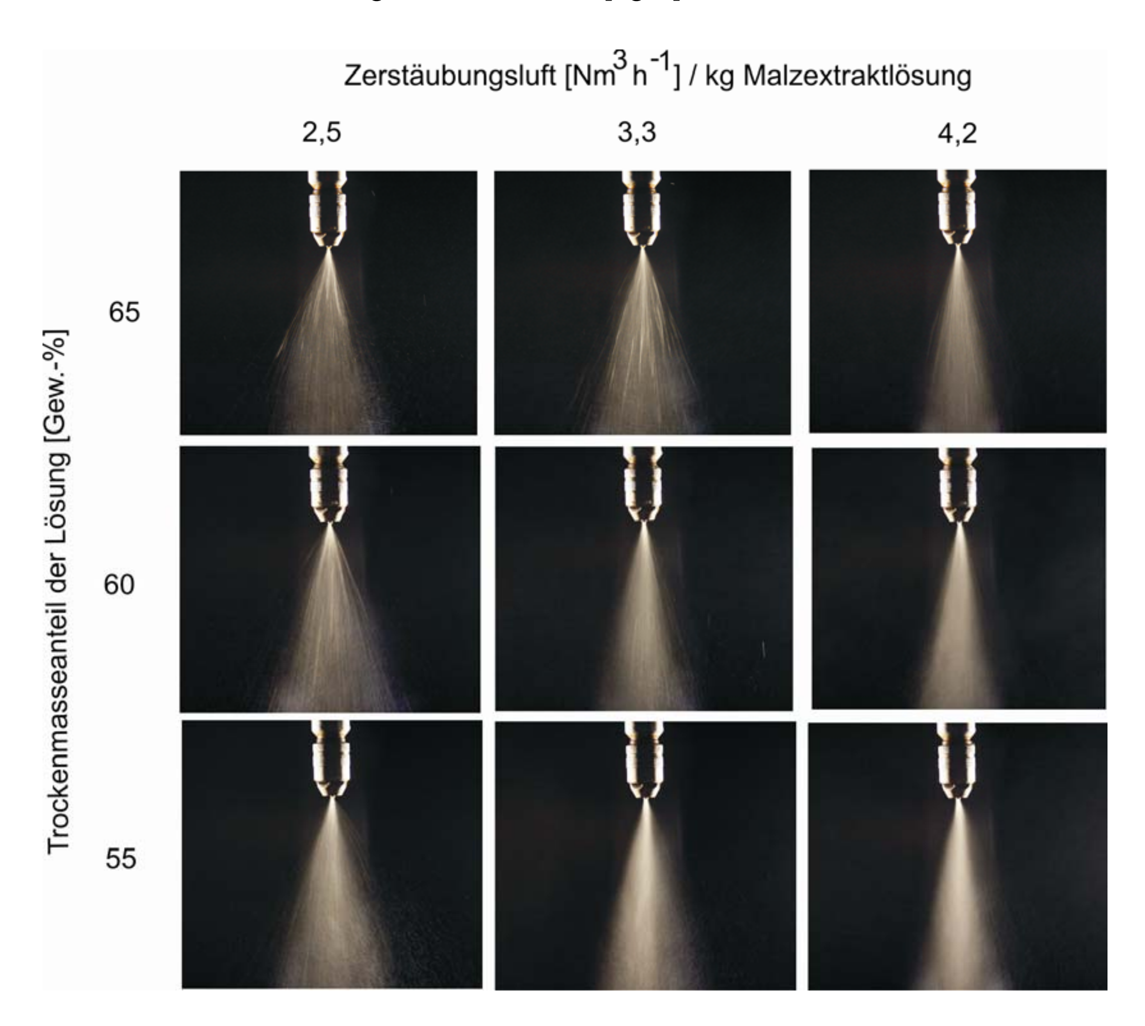


Abb. 6.18: Sprühkegel bei verschiedener Menge an Zerstäubungsluft und unterschiedlichen Trockenmassegehalten der Malzextraktlösung

Bei der Kombination 65 %_2,5 Nm^3h^{-1}/ kg Lösung, 65 %_3,3 Nm^3h^{-1}/ kg Lösung, 60 %_2,5 Nm^3h^{-1}/ kg Lösung sind die gebildeten Tropfen mit dem bloßen Auge zu erkennen und zu groß, um eine erfolgreiche Trocknung zu erzielen

(Sengespeik, 2008). Bei den anderen Kombinationen sind die gebildeten Tropfen feiner und als Nebel zu sehen.

In der Abb. 6.18 ist zu erkennen, dass bei Verwendung von Malzextraktlösungen mit 60 Gew.-% TS ($\mu_{20°C}$ = 14 mPa·s) und einer Menge an Zerstäubungsluft von 3,3 Nm^3h^{-1} / kg Lösung günstige Bedingungen zum Trocknen vorliegen (die gebildeten Tropfen sind weder zu fein, noch zu groß). Daher wurden bei diesen Bedingungen Versuche mit verschiedenen Luftmengen durchgeführt, um den maximalen Durchsatz, die Menge an Trocknungsluft und die Verweilzeit der Luft im Sprühturm zu bestimmen. Die Menge an Trocknungsluft wurde mittels der Einstellung der Gebläse (G in Abb. 5.1) gesteuert. Die Verweilzeit der Luft im Sprühturm wurde über das Sprühturmvolumen berechnet. Die Tab. 6.8 zeigt die Verweilzeit je nach Menge an Luft bei Normbedingungen für das Sprühturmvolumen von 0,137 m^3.

Tab. 6.8: Mittlere Verweilzeit der Luft im Sprühturm

Einstellung der Gebläse [%]	Luftmenge [Nm^3/h]	Verweilzeit [s]
100	115	4,3
91	105	4,8
86	99	5
75	86	5,8
70	81	6,2

Eine Versuchsreihe, in der die Luftmenge und die Verweilzeit der Trocknungsluft geändert wurden, während alle anderen Sprühparameter konstant gehalten wurden, ist in Tab. 6.9 gezeigt. Da in der Lebensmitteltechnologie die üblichen Heißluft-eintrittstemperaturen zwischen 150 und 200°C liegen (Kessler, 1996), wurde als Eintrittstemperatur der Trocknungsluft 150°C und als Sprührate der Lösung zunächst 2,4 kg/h gewählt. Beim Versuch Nr. 3 wurden 43,6 kg Heißluft für das Verdunsten von 0,4 kg Wasser verwendet (spez. Luftmenge 109 kg Heißluft pro kg Wasser). Der Energiebedarf, um 1 kg Wasser bei 150°C zu verdunsten, beträgt 2744 kJ. Die 109 kg Luft haben eine Wärme von 5559 kJ abgegeben in dem sie ihre Temperatur von 150 auf 102°C verringert haben. Die Zahlen zeigen, dass die verfügbare Energie für das Verdunsten doppelt so hoch ist und daher ausreichend für die Trocknung war. Allerdings hat die Verweilzeit nicht ausgereicht, unter der Annahme, dass die Verweilzeit der Luft der Verweilzeit von den Malzextraktpartikeln entspricht. Bei den Versuchen 3 und 4 (Einstellung der Gebläse bei 91 und 86 %) genügt die Verweilzeit nicht für eine vollständige Trocknung der gebildeten Tropfen. Aus diesem Grund wurde für die nächsten Versuche eine Einstellung des Gebläses von 75 % gewählt (entsprechend einer mittleren Verweilzeit von 5,8 s).

Tab. 6.9: Versuchsreihe bei verschiedenen Verweilzeiten

Versuch Nr.	3	4	5	6
TS der Lösung [Gew.-%] ± 0,5	60	60	60	60
Sprührate [kg/h] ± 0,1	2,4	2,4	2,4	2,4
Zerstäubungsluft [Nm^3/h] ± 0,25	8	8	8	8
Einstellung der Gebläse [%]	91	86	75	70
Menge an Trocknungsluft [Nm^3/h] ± 0,5	**104,7**	**98,9**	**86,3**	**80,5**
Lufteintrittstemp. [°C] ± 1	150	150	150	150
Luftaustrittstemp. [°C] ± 1	102	101	92,6	95
Menge an Trocknungsluft in [Nm^3/h] pro kg Lösung [60 Gew.-% TS]	43,6	41,2	36	33,5
Bemerkung	keine vollständige Trocknung	keine vollständige Trocknung	Restfeuchte des Pulvers: 2,47 Gew.-%	Restfeuchte des Pulvers: 2,04 Gew.-%

Mit den Ergebnissen der Vorversuche wurden die wichtigsten Sprühversuchsparameter festgelegt. Die nächsten Versuchsreihen werden mit einer 60 %-igen Malzextraktlösung sowie mit einem Durchsatz von 2,4 kg/h, einer Zerstäubungsluftmenge von 3,3 Nm^3h^{-1}/ kg Malzextraktlösung und einer Trocknungsluftmenge von 86,3 Nm^3 /h durchgeführt. Die Einflüsse der Sprühparameter werden in den nächsten Abschnitten einzeln betrachtet und analysiert. Es werden die Einflüsse der Eintrittstemperatur der Trocknungsluft, die Menge an Zerstäubungsluft, der Trockenmasseanteil des Malzextraktes und die Dauer des Versuches auf die Partikeleigenschaften diskutiert.

6.3.1 Eintrittstemperatur der Trocknungsluft

Eine Versuchsreihe wurde unter Änderung der Eintrittstemperatur der Trocknungsluft in einem Bereich von 160 bis 80°C bei sonst gleichen Parametern durchgeführt. Die Versuchsparameter sowie die Pulvereigenschaften der Versuchsreihe sind in der Tab. 6.10 zusammengestellt.

Die Abb. 6.19 und Abb. 6.20 zeigen den Eintritts- und Austrittstemperaturverlauf sowie die erreichten Restfeuchtegehalte der Pulver. Abb. 6.19 zeigt, dass eine Trocknung der Malzextrakttropfen unterhalb eines Restfeuchtegehaltes von 2,5 Gew.-% aufwendiger wird, da die Bindungsenthalpie bei diesem Restfeuchtegehalt sehr hoch ist (s. Abschnitt 6.5).

Tab. 6.10: Sprühtrocknungsversuche – Variation der Eintrittstemperatur der Trocknungsluft

	Variabel: Eintrittstemperatur der Trocknungsluft								
Versuch Nr.	14	5	7	10	8	9	13	12	11
TS der Lösung [Gew.-%] ± 0,5	60	60	60	60	60	60	60	60	60
Sprührate [kg/h] ± 0,1	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
Zerstäubungsluft [Nm^3/h] ± 0,25	8	8	8	8	8	8	8	8	8
Zerstäubungsluft Nm^3h^{-1}/ kg Lösung	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3
Lufteintrittstemp. [°C] ± 2	**160**	**150**	**140**	**130**	**120**	**110**	**100**	**90**	**80**
Tr.-Luftmenge [Nm^3/h] ± 0,5	86,3	86,3	86,3	86,3	86,3	86,3	86,3	86,3	86,3
Luftaustrittstemperatur [°C] ± 1	98	93	89	83	75	70	62	59	51
Restfeuchtegehalt [Gew.-%] ± 0,05	2,1	2,47	2,52	2,74	3,27	3,73	4,57	5,13	5,56
Farbe - Pulver [EBC] ± 0,2	31	25,1	24,5	22,2	30,2	24,4	26,9	24	23,5
Farbe fl. Malzextrakt [EBC] ± 0,2	29,4	24,4	24,1	21,3	24,1	21,3	24,6	23,6	23,5
Farbveränderung [EBC]	1,6	0,7	0,5	0,9	6,2	3,1	2,2	0,4	0
Eiweiß [Gew.-%] ± 0,2	-	5,8	5,8	5,8	5,9	5,6	5,8	5,7	5,8
pH ± 0,2	-	5,1	5,1	5,2	5,1	5,2	5,2	5,2	5,2
ARP [%]	-	65	64	-	67	63	-	-	-
Fließfähigkeit [ffc] ± 0,2	-	1,9	2,3	-	2,6	2,7	-	-	-
Schüttdichte [kg/m^3] ± 5	614	605	606	606	632	611	539	n.m	n.m
Rütteldichte [kg/m^3] ± 10	868	903	921	869	931	916	775	n.m	n.m
Partikelgröße $d_{50,3}$ [µm] ± 1	25	23	23	22	24	22	16	10	n.m
span $(d_{90,3}-d_{10,3})/d_{50,3}$ [-]	-	6,7	6,2	5,3	5	5,4	-	-	-
Kompaktierung [qualitativ]	-	KK	KK	KK	GK	KK	GK	n.m	n.m
Bemerkung	Pulver/ flüssig	Pulver	Pulver	Pulver	Pulver	Pulver	nicht vollständig getrocknet		

n.m = nicht möglich

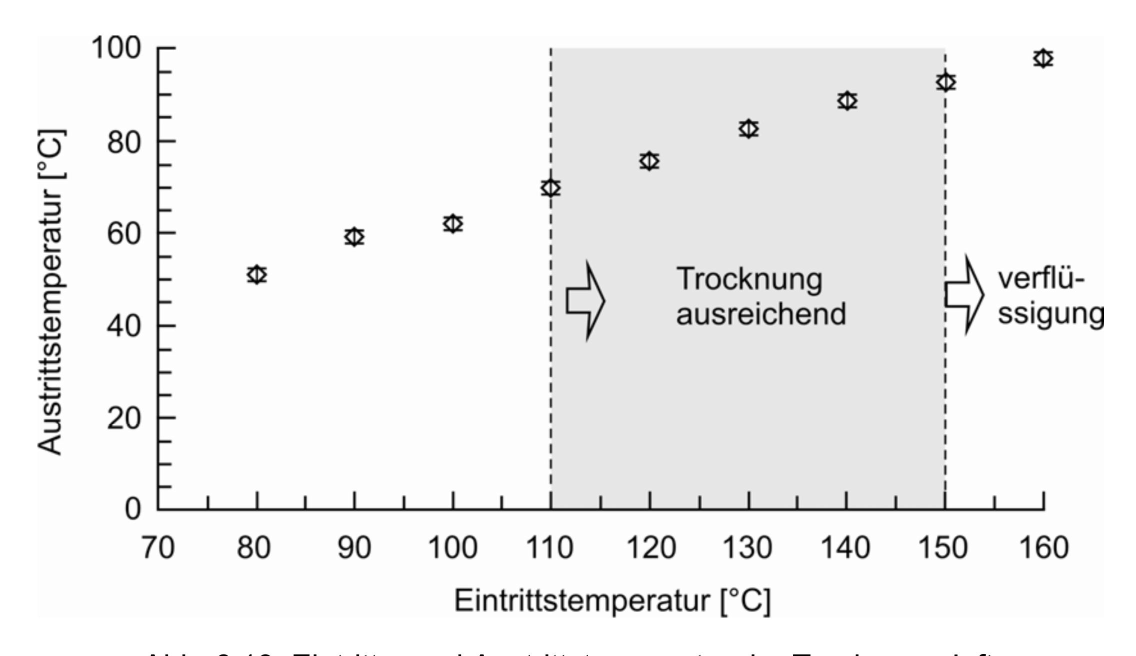


Abb. 6.19: Eintritts- und Austrittstemperatur der Trocknungsluft

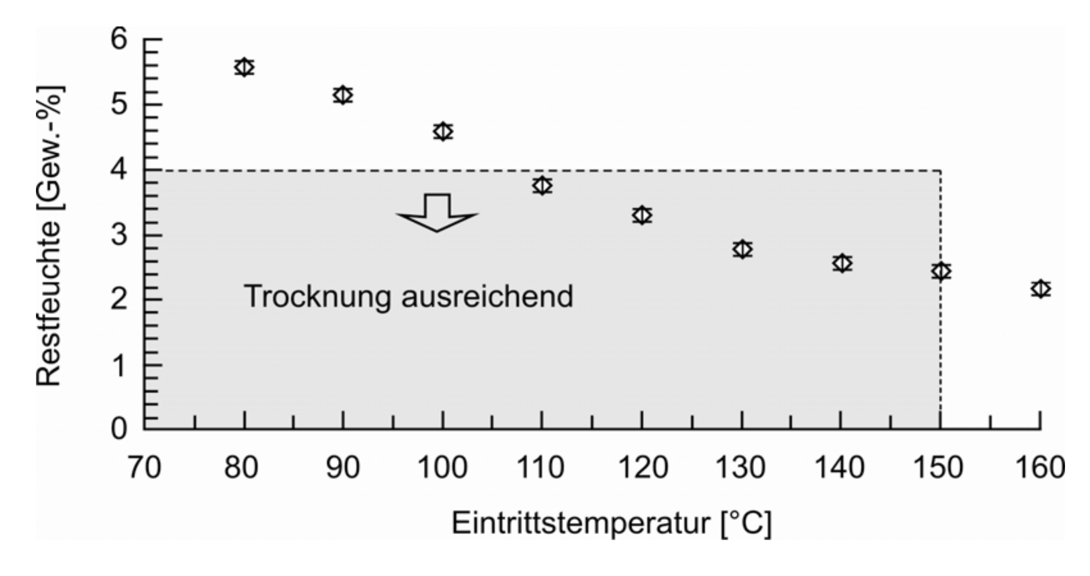


Abb. 6.20: Lufteintrittstemperatur und Restfeuchtegehalt des Malzextraktpulvers

Die experimentell gefundene Kühlgrenztemperatur, die tiefste Temperatur, die sich durch die Verdunstungskühlung erreichen lässt, beträgt 70°C. Um diese Temperatur zu erreichen, ist eine minimale Eintrittstemperatur von 110°C erforderlich. Unterhalb dieser Temperatur ist bei den eingestellten Parametern eine Trocknung des Malzextraktes nicht möglich. Mit Hilfe der Kühlgrenztemperatur kann der geeignete Durchsatz, die Verweilzeit und die Menge an Trocknungsluft ermittelt werden. Kessler (1996) erwähnt, dass die Verdunstungstemperatur der Tropfen, deren Durchmesser im Allgemeinen kleiner als 300 µm ist, zwischen 40 und 50°C liegt, wenn die in der Lebensmitteltechnologie üblichen Heißlufteintrittstemperaturen 150 bis 200°C betragen. Bei der Sprühtrocknung von Malzextrakt werden wesentlich niedrigere Trocknungstemperaturen verwendet, da bei höheren Eintrittstemperaturen, wie zum Beispiel bei 160°C, flüssiges Malz im unteren Bereich des Sprühturms gefunden wurde (V14). Bei diesen Temperaturen wird das entstandene Pulver klebrig und verflüssigt. Bhandari (1997) empfiehlt bei der Sprühtrocknung von zuckerreichen Produkten eine Wandtemperatur des Sprühturmes ≤ (Tg + 20°K). Bei einer Glasübergangstemperatur des Pulvers von 60°C ist eine Wandtemperatur ≤ 80°C empfohlen. Aus diesem Grund sind höhere Lufttemperaturen für das Trocknen des Malzextraktes nicht geeignet. Die Rolle der Glasübergangstemperatur während der Trocknung wird im Abschnitt 6.6 diskutiert. Die höchste Luftaustrittstemperatur, bei der man noch Pulver erhalten hat, liegt bei 93°C. Im trockenen Zustand nehmen die Produktteilchen maximal die Temperatur der Abluft an. Der Einfluss der Eintrittstemperatur der Trocknungsluft auf die Pulvereigenschaften, wie Farbveränderung und Partikelgröße, ist aus den Ergebnissen der Versuchsreihe nicht deutlich erkennbar. Die Partikelgröße ändert sich nicht stark mit dem Feuchtegehalt des Partikels, da die erhaltenen Partikelgrößen ($d_{50,3}$) zwischen 22 und 24 µm liegen. Die Breite „span" der Partikelgrößenverteilung steigt leicht mit Erhöhung der Lufteintrittstemperatur (von 5 auf 6,7). Dieses Verhalten kann mit der

Klebrigkeit der Partikel bei höheren Austrittstemperaturen bzw. Wandtemperaturen des Sprühturmes erklärt werden, da bei Wandtemperaturen ≥ (Tg + 20°K) die Partikel kleben und agglomerieren. Dadurch werden die Partikelgrößenverteilungen breiter. Die Farbveränderungen entsprechen nicht den Erwartungen. Darüber wird im Abschnitt 6.3.4 in der Analyse der Versuchsdauer diskutiert. Durch die kurze Verweilzeit im Sprühturm ist allerdings kein deutlicher Einfluss der Eintrittstemperatur auf die Farbveränderung zu erwarten und die Farbe sollte sich nicht wesentlich bei einer Erhöhung der Temperatur verändern. Der Einfluss der Eintrittstemperatur der Trocknungsluft auf die Schütt,- und Rütteldichte ist erkennbar. Die Schüttdichte steigt von 539 auf 632 kg/m^3 und die Rütteldichte von 775 auf 931 kg/m^3 bei Erhöhung der Temperatur von 100 auf 150°C. Die Abb. 6.21 zeigt eine repräsentative Partikelgrößenverteilung und das Kompaktierungsverhalten der Versuchsreihe. Kein Pulver aus dieser Versuchsreihe zeigte kompaktierende Eigenschaften, aber sie sind als kohäsiv oder sehr kohäsiv einzuordnen.

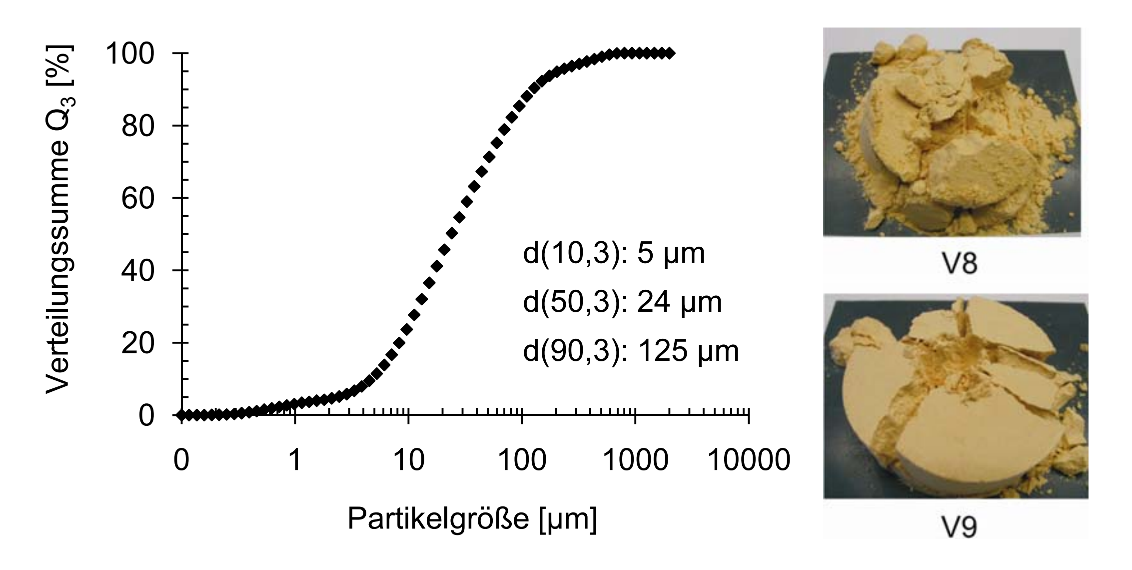


Abb. 6.21: Partikelgrößenverteilung (V8), Kompaktierungsverhalten nach 6 Tagen

Die Abb. 6.22 zeigt REM Bilder der Partikel der Versuchsreihe. Besonders bei größeren Partikeln sind in der Oberfläche Falten und Dellen erkennbar (ähnlich einem Ball ohne Luft). Kessler (1996) gibt folgende Erklärung für eine solche Struktur: Bei der Trocknung bildet sich schnell eine trockene Feststoffkruste an der Oberfläche, durch die aus dem Inneren heraus Feuchte diffundiert. Dabei stellt sich ein Unterdruck in den Teilchen ein, welcher zur Vergrößerung der Luftbläschen und teilweise zum Schrumpfen der Partikel führt. Die Vakuolenbildung steigt mit der Temperaturdifferenz zwischen Lufteintritt und Luftaustritt. Die Vakuolen sind nämlich keine Dampfblasen, sondern reine Luftblasen.

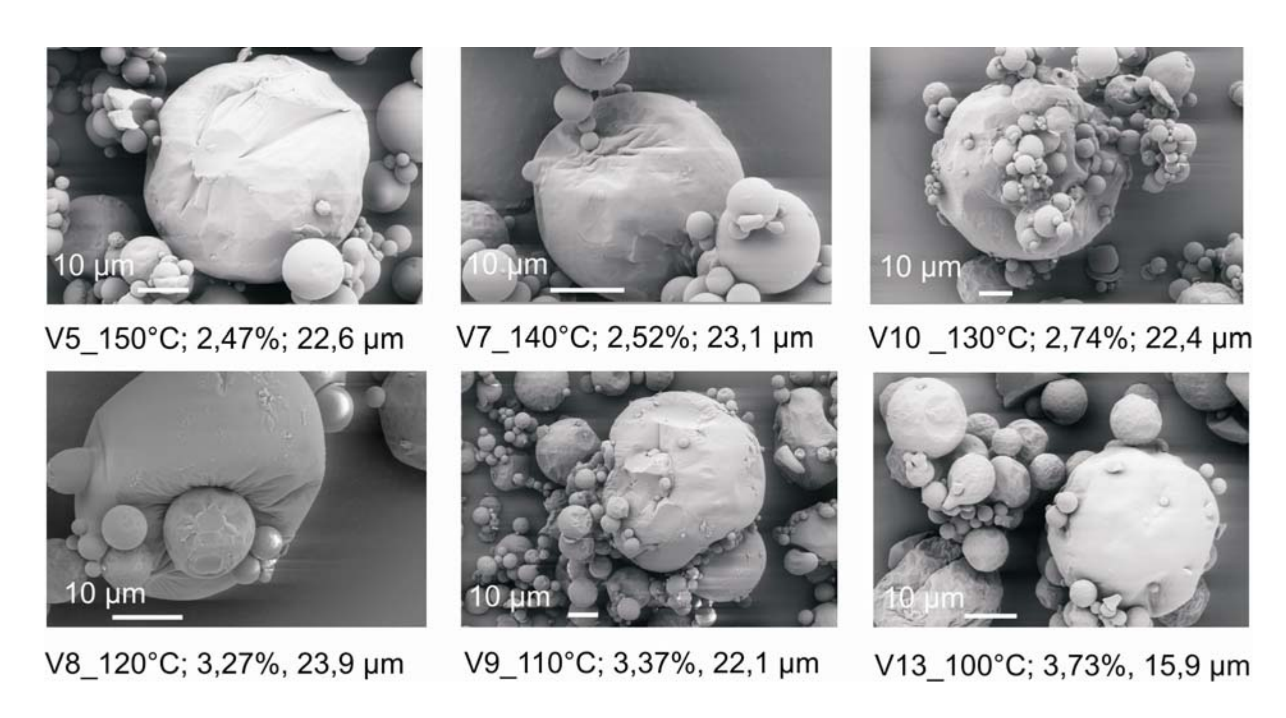


Abb. 6.22: REM Bilder der sprühgetrockneten Malzextraktpartikel [Versuchsnummer_Lufteintrittstemp.; Restfeuchtegehalt in Gew.-%; $d_{50,3}$ in µm]

6.3.2 Menge an Zerstäubungsluft

Um den Einfluss der spezifischen Menge an Zerstäubungsluft zu testen, wurden drei Versuchspaare ausgewählt, bei denen die spezifische Menge an Zerstäubungsluft zwischen 2,5 und 4,2 Nm^3h^{-1} / kg Malzextraktlösung variiert wurde (Tab. 6.11).

Anhand der Ergebnisse stellt man fest, dass die Menge an Zerstäubungsluft einen direkten Einfluss auf die Partikelgröße des enthaltenen Pulvers und somit auf die Dichte hat. Je mehr Zerstäubungsluft benutzt wird, desto kleiner sind die Partikel. Dieser Einfluss ist deutlich bei den Versuchen 32 und 34 zu beobachten, bei denen, bei Änderung von 2,7 auf 3,2 Nm^3h^{-1} Menge an Zerstäubungsluft pro kg Malzextraktlösung die Partikelgröße ($d_{50,3}$) von 39 µm auf 19 µm gesunken ist (Abb. 6.24). Bei diesen Versuchen wurde die Malzextraktlösung auf 55 Gew.-% TS verdünnt und damit die Viskosität erniedrigt (ca.14 mPa·s), so dass sich im Sprühturm kleine Tröpfchen gebildet haben.

Nach Masters (1991) beträgt der durchschnittliche Partikeldurchmesser 5 bis 20 µm, wenn das Massenverhältnis zwischen der Luft und der newtonischen Flüssigkeit größer als 5 zu 1 ist. Wenn das Verhältnis zwischen 2,5 zu 1 und 5 zu 1 liegt, beträgt die Partikelgröße 20 bis 30 µm. Bei den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Versuchen beträgt das Massenverhältnis Luft zu Malzextrakt zwischen 3,2 zu 1 und 5,4 zu 1. Die erhaltenen Partikelgrößen ($d_{50,3}$) haben eine Größe von 20 bis 40 µm. Die Eigenschaften der Pulver dieser Versuchsreihe ähneln sehr stark den Eigenschaften der Versuchsreihe, die im Abschnitt 6.3.1 analysiert worden ist.

Tab. 6.11: Sprühtrocknungsversuche – Variation der Menge an Zerstäubungsluft

	Variabel: Menge an Zerstäubungsluft					
Versuch Nr.	32	34	19	7	10	18
TS der Lösung [Gew.-%] ± 0,5	55	55	60	60	60	60
Sprührate [kg/h] ± 0,1	2,5	2,45	2,4	2	2,4	2,4
Zerstäubungsluft [Nm^3/h] ± 0,25	8	6,5	10	8	8	6
Zerstäubungsluft Nm^3h^{-1}/ kg Lösung	**3,2**	**2,7**	**4,2**	**4,0**	**3,3**	**2,5**
Trocknungsluft Eintrittstemp. [°C] ± 1	140	140	140	140	130	130
Tr.-Luftmenge [Nm^3/h] ± 0,5	86,3	86,3	86,3	86,3	86,3	86,3
Luftaustrittstemp.[°C] ± 1	89	94	84	89	83	85
Restfeuchtegehalt [Gew.-%] ± 0,05	3,33	2,66	2,51	2,52	2,74	3,43
Farbe - Pulver [EBC] ± 0,2	26	27,8	23,3	24,5	22,2	24
Farbe fl. Malzextrakt [EBC] ± 0,2	25,7	26,1	22,4	24,1	21,3	22,4
Farbveränderung [EBC]	0,37	1,63	0,86	0,46	0,94	1,54
Eiweiß [Gew.-%] ± 0,2	-	-	5,8	5,8	5,8	5,8
pH ± 0,2	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1
ARP [%]	-	-	65	64	-	-
Fließfähigkeit [ffc] ± 0,2	-	-	2,3	2,3	-	-
Schüttdichte [kg/m^3] ± 5	524	630	634	606	606	577
Rütteldichte [kg/m^3] ± 10	735	838	939	921	869	842
Partikelgröße $d_{50,3}$ [µm] ± 1	19	39	27	23	22	23
span $(d_{90,3}-d_{10,3})/d_{50,3}$ [-]	5,4	5,1	5,9	6,2	5,3	-
Kompaktierung [qualitativ]	KK	KK	KK	KK	GK	KK
Bemerkung	Pulver	Pulver	Pulver	Pulver	Pulver	nicht vollständig getrocknet

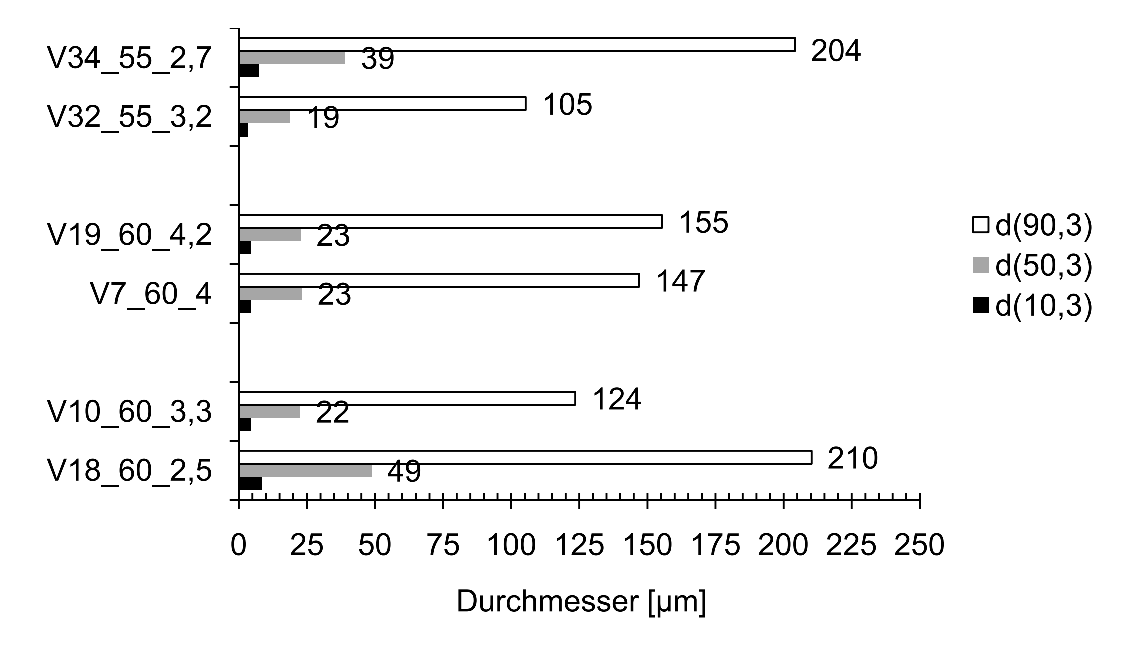


Abb. 6.23: Vergleich der Partikelgrößen ($d_{10,3}$, $d_{50,3}$ $d_{90,3}$), Kodierung: Versuchsnummer_TS der Lösung in Gew.-%_Zerstäubungsluft in Nm^3h^{-1} / kg Lösung

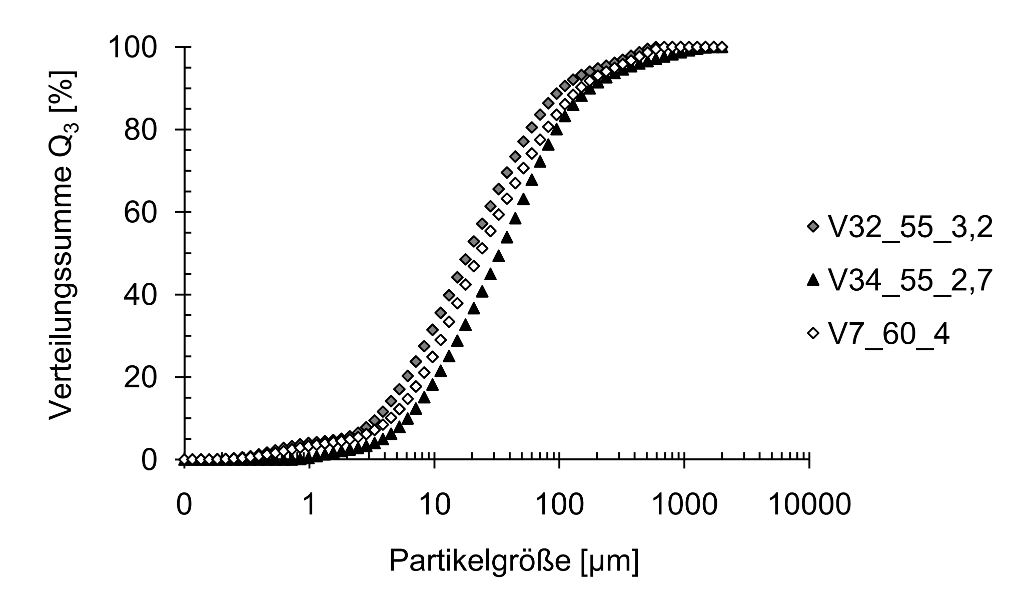


Abb. 6.24: Partikelgrößenverteilung V32, V24 und V7. Kodierung: Versuchsnummer_TS der Lösung in Gew.-%_Zerstäubungsluft in Nm^3h^{-1}/ kg Lösung

6.3.3 Trockenmassegehalt des Malzextraktes

Um den Einfluss der Verdünnung des Malzextraktes auf die Partikeleigenschaften zu prüfen, wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt. Der Trockenmassegehalt der Lösung wurde von 65 bis 55 Gew.-% variiert. Die Parameter der Versuche sind in der Tab. 6.12 zusammengestellt.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Partikel kleiner sind, wenn der Trockenmasseanteil der Lösung niedriger ist. Dadurch ist die Partikelgrößenverteilung enger und die Dichte geringer. Beispielsweise ist bei den Versuchen V23, V7 und V22 die Partikelgröße $d_{50,3}$ von 28 auf 15 µm, der span von 9 auf 5,3 und die Schüttdichte von 606 auf 506 kg/m^3 gesunken. Allerdings steigt die Restfeuchte des Pulvers, wenn der Wassergehalt der Malzextraktlösung höher ist. Bei der Versuchsreihe (V23/V7/V22) ist die Restfeuchte von 2,51 auf 3,47 Gew.-% gestiegen, wenn der Wassergehalt der Lösung von 35 auf 45 Gew.-% ansteigt. Aus der Abb. 6.25 ist zu erkennen, dass bei geringeren Trockenmassegehalten und damit geringerer Viskosität kleinere Partikel entstehen.

Die beiden ausgewählten Versuchspaare unterscheiden sich in der Qualität der Trocknungsluft. Bei dem ersten Paar (V22, V23 und V7) betrug die relative Luftfeuchte 40 % und bei dem zweiten Paar (V28a und V32) 65 %. Daher unterscheiden sich die erreichten Restfeuchten der Pulver leicht, obwohl die Versuche V7 und V28 unter den gleichen Bedingungen durchgeführt worden sind.

Tab. 6.12: Sprühtrocknungsversuche – Variation des Trockenmassegehaltes der Malzextraktlösung

	Variabel: Trockenmassegehalt der Lösung				
Versuch Nr.	23	7	22	28a	32
TS der Lösung [Gew.-%] ± 0,5	**65**	**60**	**55**	**60**	**55**
Sprührate [kg/h] ± 0,1	1,8	2,4	2,4	2,4	2,5
Zerstäubungsluft [Nm^3/h] ± 0,25	10	8	8	8	8
Zerstäubungsluft Nm^3h^{-1}/ kg Lösung	5,6	3,3	3,3	3,3	3,2
Lufteintrittstemp. [°C] ± 2	140	140	140	140	140
Tr.-Luftmenge [Nm^3/h] ± 0,5	86,3	86,3	86,3	86,3	86,3
Luftaustrittstemp. [°C] ± 1	90	88	86	95	89
Restfeuchtegehalt [Gew.-%] ± 0,05	2,51	2,52	3,47	2,96	3,33
Farbe - Pulver [EBC] ± 0,2	32,3	24,5	32,6	24,1	26
Farbe fl. Malzextrakt [EBC] ± 0,2	31,8	24,1	31,8	24,1	25,7
Farbveränderung [EBC]	0,5	0,5	0,8	0	0,4
ARP [%]	66	64	-	-	-
Fließfähigkeit [ffc] ± 0,2	2,5	2,3	-	-	-
Schüttdichte [kg/m^3] ± 5	606	606	506	659	524
Rütteldichte [kg/m^3] ± 10	859	921	777	857	735
Partikelgröße $d_{50,3}$ [µm] ± 1	28	23	15	40	19
span $(d_{90,3}-d_{10,3})/d_{50,3}$ [-]	9,0	6,2	5,3	4,5	5,4
Kompaktierung [qualitativ]	BK	KK	KK	KK	KK

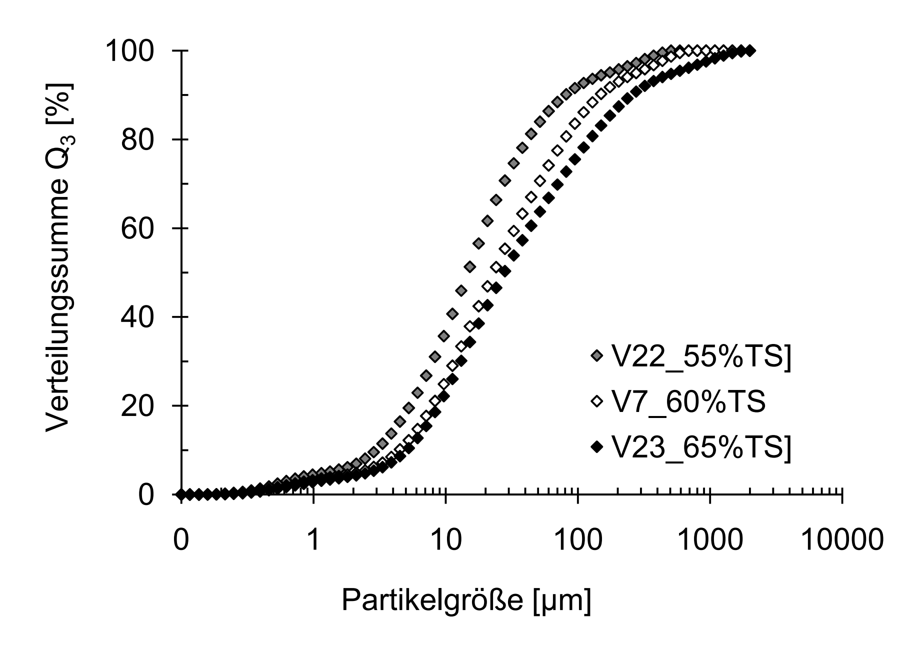
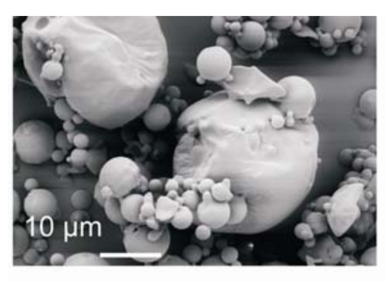
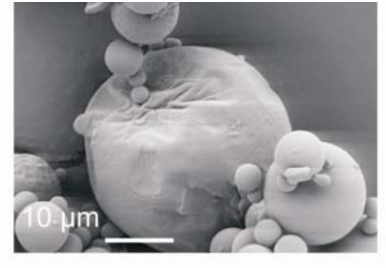


Abb. 6.25: Partikelgrößenverteilung bei unterschiedlichem Trockenmassegehalt der Malzextraktlösung

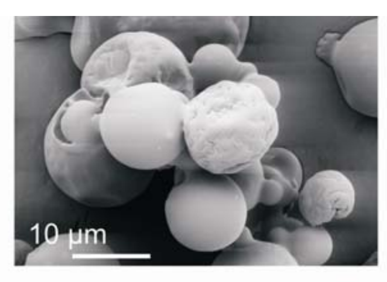
Die REM Aufnahmen der Versuche V23, V7 und V22 sind in der Abb. 6.26 dargestellt. Ein deutlicher Einfluss des Trockenmassegehalts der Malzextraktlösung auf die Partikelmorphologie ist nicht zu erkennen.



V23_65% TS; 28 µm



V7_60% TS; 23 µm



V22_55% TS; 15 µm

Abb. 6.26: Morphologien bei unterschiedlicher Verdünnung des Malzextraktes V23, V7,V22. Kodierung: Versuchsnummer_TS der Malzextraktlösung in Gew.-%_ $d_{50,3}$ in µm

Es wurde kein Einfluss der Verdünnung der Malzextraktlösung auf den Bräunungsgrad festgestellt. Die Eigenschaften der Pulver dieser Versuchsreihe ähneln den Eigenschaften, die im Abschnitt 6.3.1 analysiert worden sind.

6.3.4 Versuchsdauer

Da der Einfluss der Sprühversuchsparameter auf den Bräunungsgrad in den Versuchen der Abschnitte 6.3.1 bis 6.3.3 nicht klar festgestellt werden konnte, wurden zwei Versuchsreihen mit unterschiedlicher Dauer (30 bis 90 min) durchgeführt (Tab. 6.13). Je höher die Arbeitstemperatur und je länger die Versuchsdauer ist, desto größer ist die Farbveränderung des Produktes mit der Zeit. Bei einer Lufteintrittstemperatur von 140°C ist bei einer Sprühdauer von 30 min noch keine Farbänderung nachweisbar, dagegen ändert sich die Farbe bei einer Versuchsdauer von 75 min nachweisbar um 1,2 EBC. Die erhöhte Bräunung bei längerer Versuchsdauer ist darauf zurück zu führen, dass ein Teil des Produktpulvers trotz kontinuierlicher Versuchsführung länger an den heißen Wänden haftet und der Bräunungsreaktion ausgesetzt ist.

Die Höhe des Sprühturms der verwendeten Pilotanlage beträgt 1,1 m; in der Industrie haben Sprühtrocknungsanlagen deutlich höhere Sprühtürme, welche längere Trocknungswege ermöglichen. Bei diesen Anlagen ist die Verweilzeit der Partikel länger und dadurch treten größere Farbveränderungen auf.

Masters (1991) erwähnt, dass das Design des Trockners und die Menge an verströmter Trocknungsluft über die Verweilzeit des Tropfens in dem Turm entscheidet. Sobald die erwünschte Feuchtigkeitsabnahme erreicht ist, soll das Produkt dem Turm entnommen werden, bevor die Produkttemperaturen bis zur Ausgangstemperatur der Trocknungsluft steigen. Bei den Versuchen wurde das Pulver nach Versuchsende (in der Regel 30 min) dem Sammelbehälter entnommen.

Anschließend wurde das Pulver auf Raumtemperatur abgekühlt, um Kompaktierung zu verhindern.

Tab. 6.13: Sprühtrocknungsversuche – Variation der Versuchsdauer

	Variabel: Versuchsdauer			
Versuch Nr.	26a	26b	28a	28b
TS der Lösung [Gew.-%] ± 0,5	60	60	60	60
Sprührate [kg/h] ± 0,1	2,4	2,4	2,4	2,4
Zerstäubungsluft [Nm^3/h] ± 0,25	8	8	8	8
Lufteintrittstemp. [°C] ± 1	120	120	140	140
Tr.-Luftmenge [Nm^3/h] ± 0,5	86,3	86,3	86,3	86,3
Luftaustrittstemp. [°C] ± 1	79,9	80,4	95,3	95,8
Versuchsdauer [min]	**30**	**90**	**30**	**75**
Restfeuchtegehalt [Gew.-%] ± 0,05	3,37	3,63	2,96	3,18
Farbe - Pulver [EBC] ± 0,2	25,3	26,1	24,1	25,3
Farbe fl. Malzextrakt [EBC] ± 0,2	25,3	25,3	24,1	24,1
Farbveränderung [EBC]	0	0,8	0	1,2
Eiweiß [Gew.-%] ± 0,2	6	6	6	6
pH ± 0,2	5,2	5,2	5,2	5,2
Fließfähigkeit [ffc] ± 0,2	-	2,8	-	2,9
Schüttdichte [kg/m^3] ± 5	609	659	659	697
Rütteldichte [kg/m^3] ± 10	882	907	857	904
Partikelgröße $d_{50,3}$ [µm] ± 1	40	47	40	49
span $(d_{90,3}-d_{10,3})/d_{50,3}$ [-]	5,3	4,2	4,5	4,1
Kompaktierung [qualitativ]	KK	KK	KK	KK
Bemerkung: Pulvertemp. im Sammelbehälter [°C]	49	60	55,5	65

Andere Eigenschaften wie die Partikelgröße und Dichte werden ebenfalls durch die Versuchsdauer beeinflusst. Mit zunehmender Dauer neigen die Partikel zur Agglomeration. Durch die hohe Temperatur im Sammelbehälter (49 bis 60°C) können sich Feststoffbrücken zwischen den Partikeln bilden. Im Zusammenhang dazu stellte Labuza (1985) folgende Phänomene fest:

Umgebungstemperatur	unerwünschte Effekte
Tg + 10°C	Bildung von Klumpen
Tg + 20°C	Produkt wird klebrig
Tg + 30°C bis 50°C	Kristallisierung
Tg + >50°C	Kollaps und Verflüssigung

Die Glasübergangstemperaturen der Pulver in der Versuchsreihe (Tab. 6.13) liegen je nach Restfeuchte zwischen 50 und 60°C. Wenn die Pulver bei 60°C gelagert werden, fangen diese an zu klumpen. Dieses Phänomen erklärt die Vergrößerung der Partikel ($d_{50,3}$) von 41 auf 49 µm (Abb. 6.27).

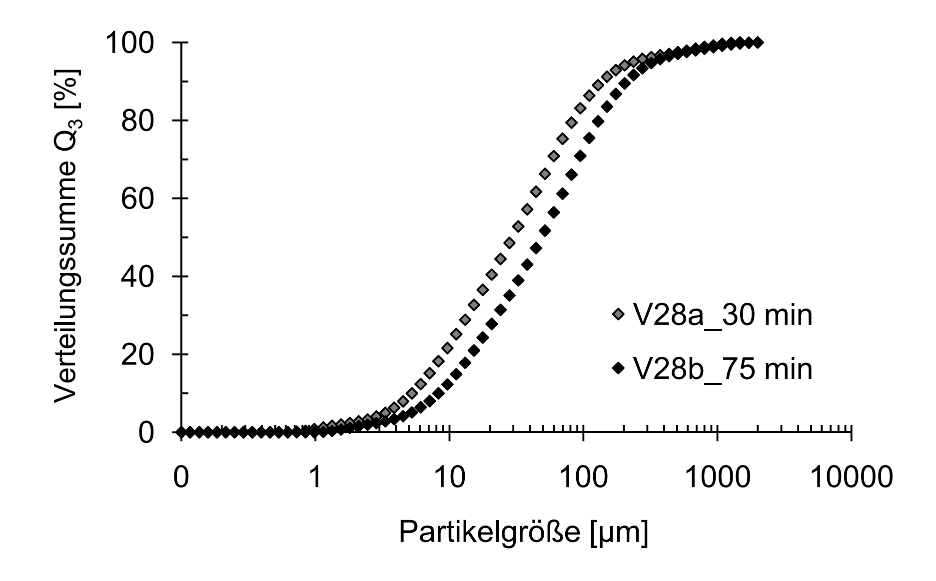


Abb. 6.27: Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit der Versuchsdauer

6.3.5 Zusammenfassung der Sprühtrocknungsergebnisse

Ein Überblick aller Ergebnisse der Sprühversuche ist in Tab. 6.14 dargestellt. Die maximalen und minimalen Werte der Pulvereigenschaften sind angegeben. Die Abb. 6.28 zeigt ein repräsentatives Foto der sprühgetrockneten Pulver.

Tab. 6.14: Überblick über die Pulvereigenschaften der mittels Sprühtrocknung hergestellten Malzextraktpulver

Pulvereigenschaften	Max	Min
Restfeuchtegehalt [Gew.-%] ± 0,05	4	2
Farbveränderung [EBC] ± 0,4	6,2	0
Eiweißgehalt [Gew.-%] ± 0,2	6,2	5,8
pH ± 0,1	5,2	5,1
Glasübergangstemperatur [°C] ± 1	68	49
Fließfähigkeit [-] ± 0,2	2,9 (sehr kohäsiv)	1,8 (kohäsiv)
Schüttdichte [kg/m^3] ± 5	697	506
Rütteldichte [kg/m^3] ± 10	938	735
Partikelgröße $d_{50,3}$ [µm] ± 1	49	10
Partikelgröße-Verteilungsbreite "span" [-]	9,3	4,1
Kompaktierungsverhalten,1 Woche	geringe K.	keine K.
Feuchteaufnahmekapazität [g H_2O/100g TS] ± 0,3	9,5	8

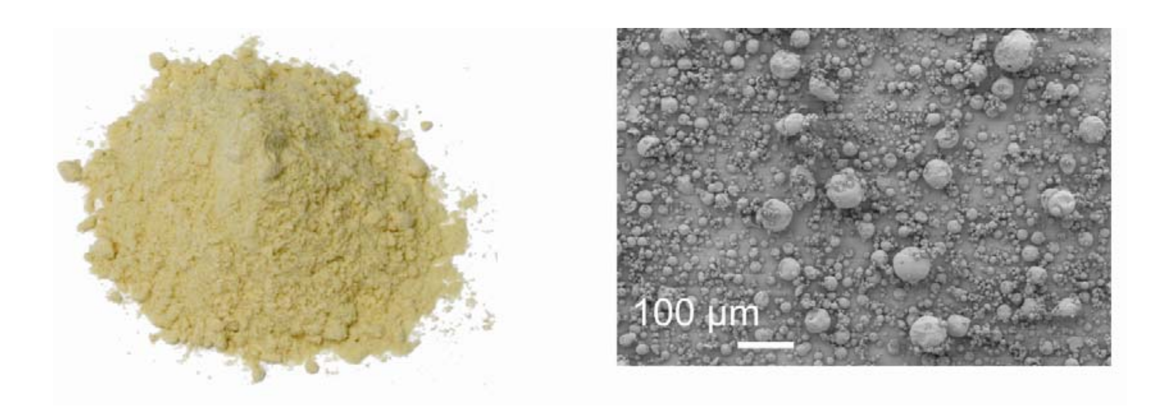


Abb. 6.28: Foto eines sprühgetrockneten Malzextraktpulvers (V10)

Alle hergestellten Pulver zeigen nach dem Kompaktierungstest von sechs Tagen entweder gar keine oder eine nur sehr geringe Kompaktierungsneigung. Die hergestellten Pulver sind kohäsiv (Abb. 6.29). Lediglich bei Versuch 33 (Malzextraktlösung mit 55 Gew.-% TS, 4,2 Nm^3/h Zerstäubungsluft / kg Lösung) zeigt das Pulver ein sehr kohäsives Verhalten, welches vermutlich auf die kleineren Partikelgrößen zurückzuführen ist.

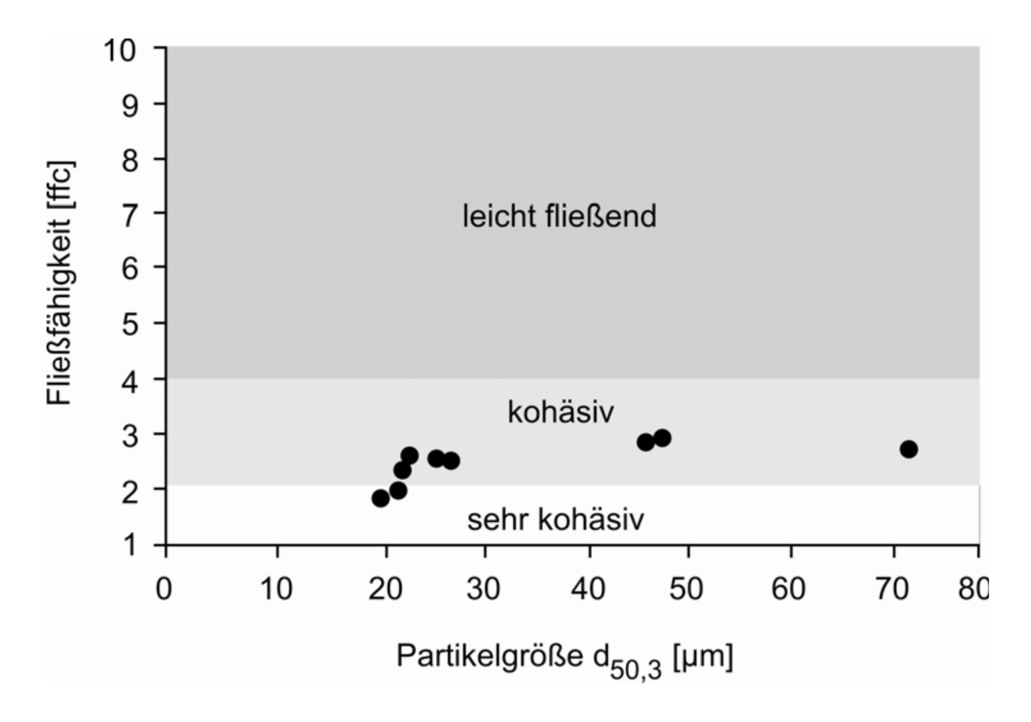


Abb. 6.29: Fließfähigkeit der sprühgetrockneten Pulver aufgetragen über der Partikelgröße

Die Schütt- und die Rütteldichte der hergestellten Pulver hängen stark von der Partikelgröße ab (Abb. 6.30). Die maximal und minimal erzeugten Schüttdichten betragen dementsprechend 697 kg/m^3 und 506 kg/m^3.

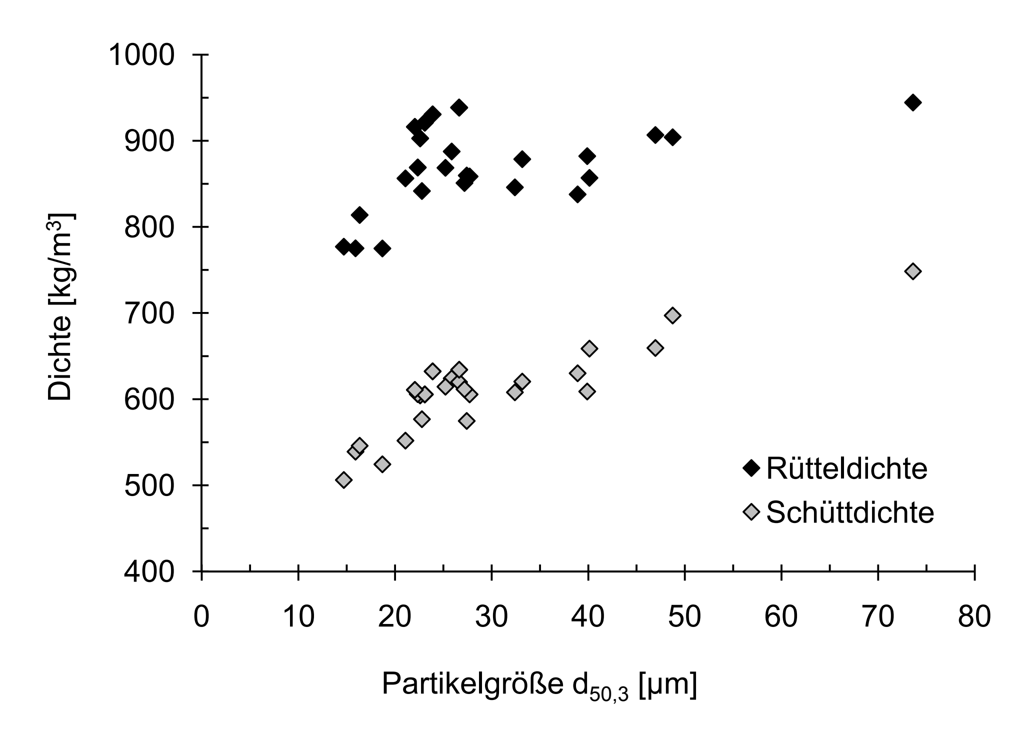


Abb. 6.30: Überblick der Schütt- und Rütteldichte der sprühgetrockneten Pulver in Abhängigkeit von der Partikelgröße

Die Abb. 6.32 stellt die Kinetik der Feuchteaufnahme verschiedener sprühgetrockneter Pulver dar. Abb. 6.31 zeigt die Bilder eines sprühgetrockneten Pulvers vor und nach der Feuchteaufnahme. Alle sprühgetrockneten Pulver erreichten das Gleichgewicht innerhalb von ca. 24 Stunden. Die größeren (47 µm) vermutlich stärker agglomerierten und dadurch poröseren Partikel wie im Versuch V26b, nehmen schneller und mehr Wasser auf (9,5 g H_2O / 100 g TS) als die kleineren (27 µm), wie im Versuch V20 (8 g H_2O / 100 g TS). Die Pulver aus Versuch V26b war 90 min im Produktbehälter bei ca.60°C, das Pulver von Versuch V20 nur 20 min.

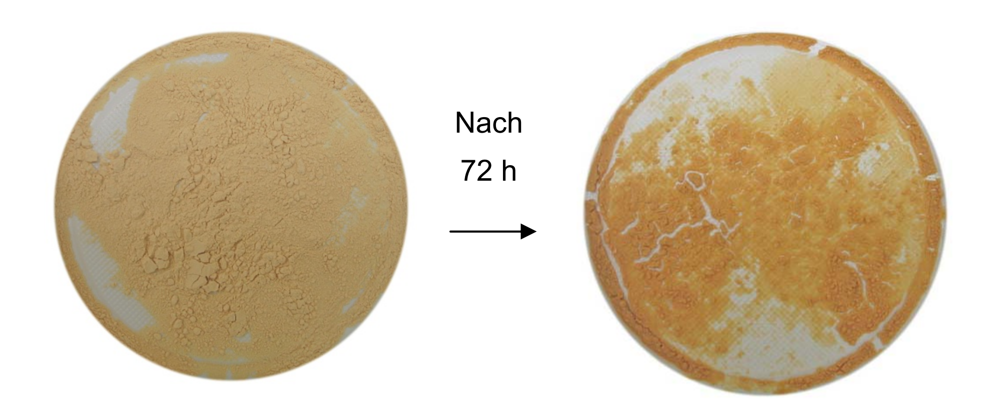


Abb. 6.31: Sprühgetrocknetes Pulver vor und nach der Feuchteaufnahme

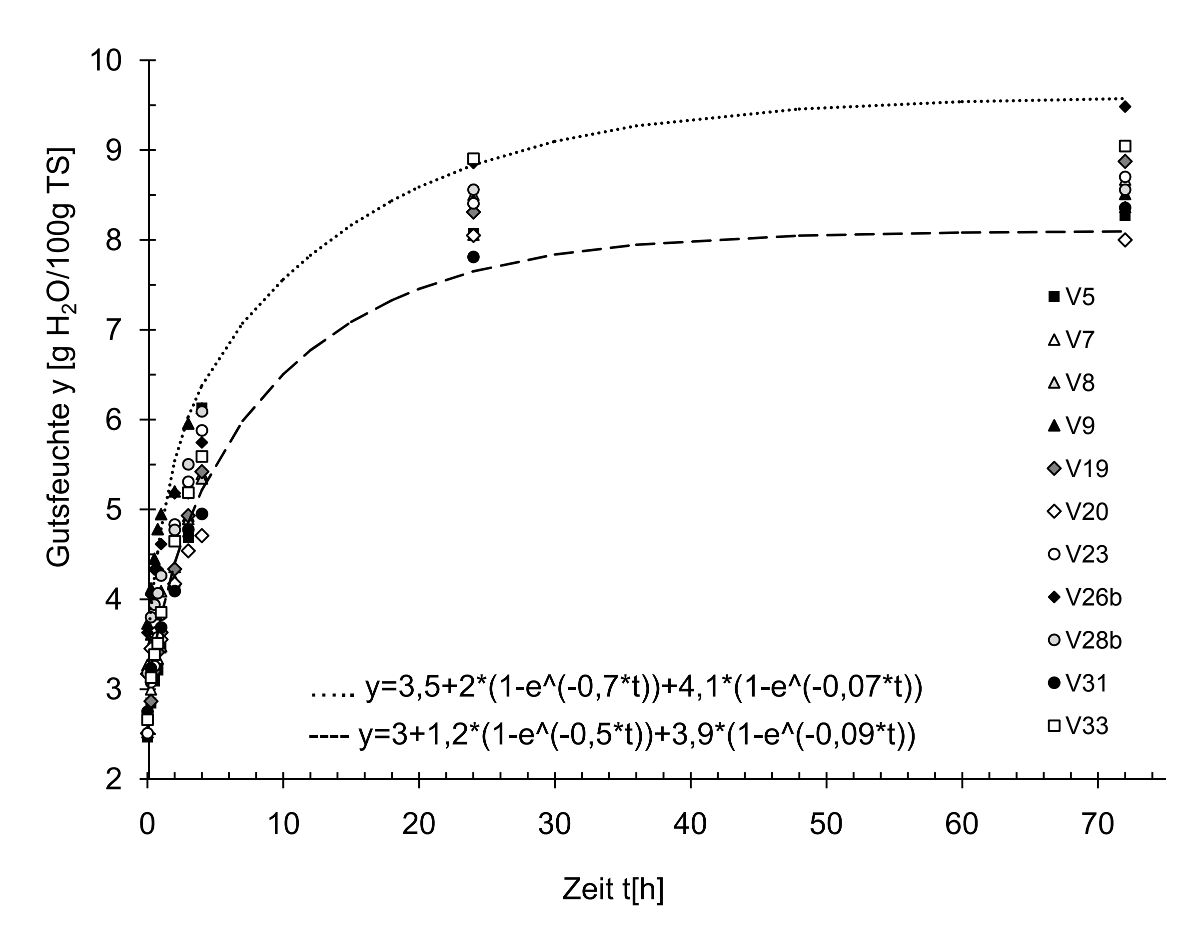


Abb. 6.32: Kinetik der Feuchteaufnahme der sprühgetrockneten Malzextraktpulver bei 45% r.F. und 30°C nach 72 Stunden

Der Restfeuchtegehalt des Pulvers kann mit der Temperatur der Trocknungsluft sowie durch die Verweilzeit der Tropfen eingestellt werden. Mittels Sprühtrocknung wurden trockene Malzextraktpulver mit Restfeuchtegehalten zwischen 2 und 4 Gew.-% erhalten. Die Glasübergangstemperatur der Pulver hängt vom Restfeuchtegehalt ab. Je feuchter ein Pulver ist, desto niedriger ist die Glasübergangstemperatur. Die geeigneten experimentell gefundenen Eintrittstemperaturen der Trocknungsluft für die Trocknung des Malzextraktes liegen zwischen 110 und 140°C und die zugehörige Austrittstemperaturen zwischen 70 und 90°C. Da es sich um ein zuckerhaltiges Produkt handelt, sind diese Temperaturen niedriger als die von der Literatur für die Trocknung von Lebensmitteln vorgeschlagenen Sprühtrocknungstemperaturen (150 bis 200°C).

Die thermische Beanspruchung ist bei diesem Trocknungsverfahren von der Verweilzeit des Pulvers unter Sprühturmbedingungen abhängig. Wird das Pulver schnell aus dem Sprühturm entnommen, ist die thermische Beanspruchung des Pulvers bei Trocknungslufteintrittstemperaturen über 160°C nicht größer als 3 EBC Einheiten. Eine Farbveränderung von 6,2 EBC Einheiten wurde bei dem Versuch V8 erreicht. Dieser Versuch wurde bei einer Lufteintrittstemperatur von 120°C betrieben und dauerte 180 Minuten. Die ARP-Werte steigen mit erhöhter thermischer Beanspruchung durch die Maillard-Reaktion gebildeten Komponenten und deren

antioxidativer Wirkung. Eine Absenkung des Eiweißgehalts bei den stark thermisch behandelten Proben wurde nicht festgestellt, da die Maillard Produkte stickstoffhaltig sind. Eine Änderung des pH-Wertes wurde nicht beobachtet. Die Partikelmorphologie der sprühgetrockneten Malzextraktpartikel ist durch eine glatte Oberfläche, die keine Poren und Falten aufweist, charakterisiert. Die Morphologie ändert sich bei Änderung der Sprühparameter kaum. Die Abb. 9.3 im Anhang zeigt die normierte Breite „span" der Partikelgrößenverteilung der sprühgetrockneten Malzpulver. Es ist zu sehen, dass die Partikelgrößenverteilungen nicht die ideale Verteilungsbreite aufweisen. Nach Masters (1991) ist das Tropfengrößenverteilungsspektrum bei der Zweistoffdüse gegenüber der Einstoffdüse breiter. Die breiteste Partikelgrößenverteilung ist im Versuch V23 zu sehen, bei dem eine Malzextraktlösung mit 65 Gew.-% TS verwendet wurde. Die engste Partikelgrößenverteilung wird im Versuch V28b erreicht. Bei diesem Versuch wurde mit einer Malzextraktlösung mit 60 Gew.-% TS gearbeitet. Diese wurde bei 140°C getrocknet. Die gemessene $d_{10,3}$, $d_{50,3}$ und $d_{90,3}$–Werte der sprühgetrockneten Malzpulver ist aus Abb. 9.2 im Anhang zu entnehmen. Die $d_{10,3}$-Werte liegen zwischen 3 und 8 µm. Die Medianwerte ($d_{50,3}$) schwanken in einem Bereich zwischen 14 und 49 µm. Der Grobkornbereich, der durch den $d_{90,3}$-Wert gekennzeichnet wird, erreicht zwischen 80 und 255 µm.

6.4 Parametereinflüsse bei PGSS-Trocknung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden insgesamt 71 Versuche zur Trocknung und Pulverisierung von Malzextrakt durchgeführt. Die Versuchsparameter sowie die charakterisierten Eigenschaften der Versuche (V1-V71) sind in Tab. 9.11 im Anhang dargestellt. In den durchgeführten Experimenten wurden die Einflüsse unterschiedlicher Prozessparameter auf die Partikeleigenschaften der erzeugten Pulver untersucht. Die Einflüsse der PGSS-Prozessparameter auf die Pulverisierung und Trocknung von anderen Stoffen wie Polyethylenoxid und Polyurethan wurden von Kilzer (2003), Kappler (2003), und Pham (2007) bereits ermittelt. Ein Naturstoff-System wie der Malzextrakt wurde bisher nicht untersucht. Ein Schwerpunkt der Analyse der PGSS-Trocknungsparameter bezieht sich auf die Bräunung des Malzextraktes.

Die Tab. 6.15 listet die Bereiche auf, in denen die Versuchsparameter verändert wurden.

Tab. 6.15: Versuchsparameter der PGSS-Trocknungsversuche

Versuchsparameter	Bereich
Vorexpansionstemperatur [°C] ± 2	118 – 160
Vorexpansionsdruck [bar] ± 2	75 – 170
Spezifische Gasmenge [SGM*] ± 2	6 – 29
Nachexpansionstemperatur [°C] ± 1	34 – 97
Malzextrakttemperatur [°C] ± 1	60
Malzextraktmassenstrom [kg/h]	2,2 – 10,6
Kohlendioxidtemperatur [°C] ± 1	150 – 180
Kohlendioxidmassenstrom [kg/h]	43 – 120
Bohrungsdurchmesser der Düse [mm]	0,7 – 1,4
Anzahl der Mischelemente [-]	0 – 10
Durchmesser der statischen Mischer [mm]	6; 8; 10
Wassergehalt der Malzextraktlösung [Gew.-%] ± 0,5	25,5 – 35

SGM = Kohlendioxidmassenstrom [kg/h] / Malzextraktmassenstrom [kg/h]

Hierbei es ist wichtig zu erwähnen, dass viele Parameter nicht unabhängig voneinander gewählt werden können. So wird beispielsweise der Vorexpansionsdruck maßgeblich durch die Wahl des Düsendurchmessers beeinflusst. Die Einstellung des gewünschten Sprühdruckes im Versuch erfolgt daher durch die Anpassung des Massenstromes bzw. der Massenströme an den Düsendurchmesser. Je kleiner der Bohrungsdurchmesser der eingebauten Düse ist, desto höher ist der Vorexpansionsdruck bei gleichem Massenstrom. Die Vorexpansionstemperatur hängt als Mischungstemperatur von der CO_2-Temperatur und vom CO_2-Massenstrom sowie

von der Malzextrakt-Temperatur und vom Malzextrakt-Massenstrom ab. Die Nachexpansionstemperatur im Sprühturm stellt sich je nach Vorexpansionsdruck, Vorexpansionstemperatur und spezifischer Gasmenge ein. Die spezifische Gasmenge (SGM) wird als Quotient des Kohlendioxidmassenstromes und des Massenstromes der Lösung definiert. Weitere Versuchsparameter sind von den anderen Parametern unabhängig wählbar, wie z.B. die Anzahl der Mischelemente und der Wassergehalt der Malzextraktlösung. Die drei Parameter, die das Verfahren bestimmen, sind Vorexpansionstemperatur, Vorexpansionsdruck und spezifische Gasmenge.

Bevor auf die Analyse der Einflüsse der Versuchsparameter auf die Eigenschaften der erzeugten Pulver (Partikelgröße und -form, Feuchte und Bräunungsgrad) eingegangen wird, ist die Abb. 6.33 zum besseren Verständnis der Versuche hilfreich. Sie zeigt den Verlauf der wichtigsten Betriebsparameter der PGSS-Anlage im Bezug auf die Zeit. Die Abb. 6.33 stellt den Vergleich zweier PGSS Versuche (V66 und V65) dar. Ein wichtiger Unterschied zwischen beiden Versuchen ist das Vorheizen des Sprühturmes. Im Versuch V66 wurde der Sprühturm vorgeheizt, im V65 dagegen nicht. Wie in der Abb. 6.33 zu erkennen ist, wird eine konstante Nachexpansionstemperatur ohne Vorheizen des Sprühturmes innerhalb von 30 min nicht erreicht. Dieser Unterschied im Prozess spiegelt sich in der Qualität des Pulvers wider. Der mittlere Restfeuchtegehalt des V66 betrugt 5,3 Gew.-% und der des V65 6,61 Gew.-%. Beide lagen nach dem Versuch pulverförmig vor, allerdings hat das Pulver des Versuches V65 leicht Agglomerate gebildet und sich nach eine Woche in gummiartigen Zustand umgewandelt. Das Pulver des Versuches V66 blieb wochenlang stabil. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass die Bedingungen im Sprühturm entscheidend für die Trocknung der Pulver sind. Dieser Einfluss wird in den nächsten Abschnitten diskutiert. Jeder Versuch dauerte in der Regel mindestens 20 min und der Sprühturm wurde in allen Versuchen außer im Versuch V65 vorgeheizt. Masters (1991) erwähnt, dass die Partikel, die man in Zyklon sammelt im Sammelbehälter kompaktieren können. Die Kompaktierung ist zeitabhängig, während die Klebrigkeit plötzlich entsteht (Kontaktzeit: 1 s). Dieses Phänomen wird umso mehr beschleunigt, je höher die Temperatur und die relativen Feuchtebedingungen sind, besonders wenn das Pulver nicht gekühlt ist. Aus diesem Grund wurde das Pulver während des Versuches alle 10 Minuten dem Sammelbehälter entnommen und bei Raumtemperatur abgekühlt. Wenn das Pulver im Sammelbehälter 30 Minuten lang bei Temperaturen um 60°C blieb, sind Agglomerate entstanden. Die Menge an Pulver, die sich im Sprühturm befand, war sehr gering im Vergleich zu dem Pulver, welches sich im Produktbehälter sammelte. Aus diesem Grund wird das Pulver aus dem Sprühturm nicht als repräsentative Probe betrachtet.

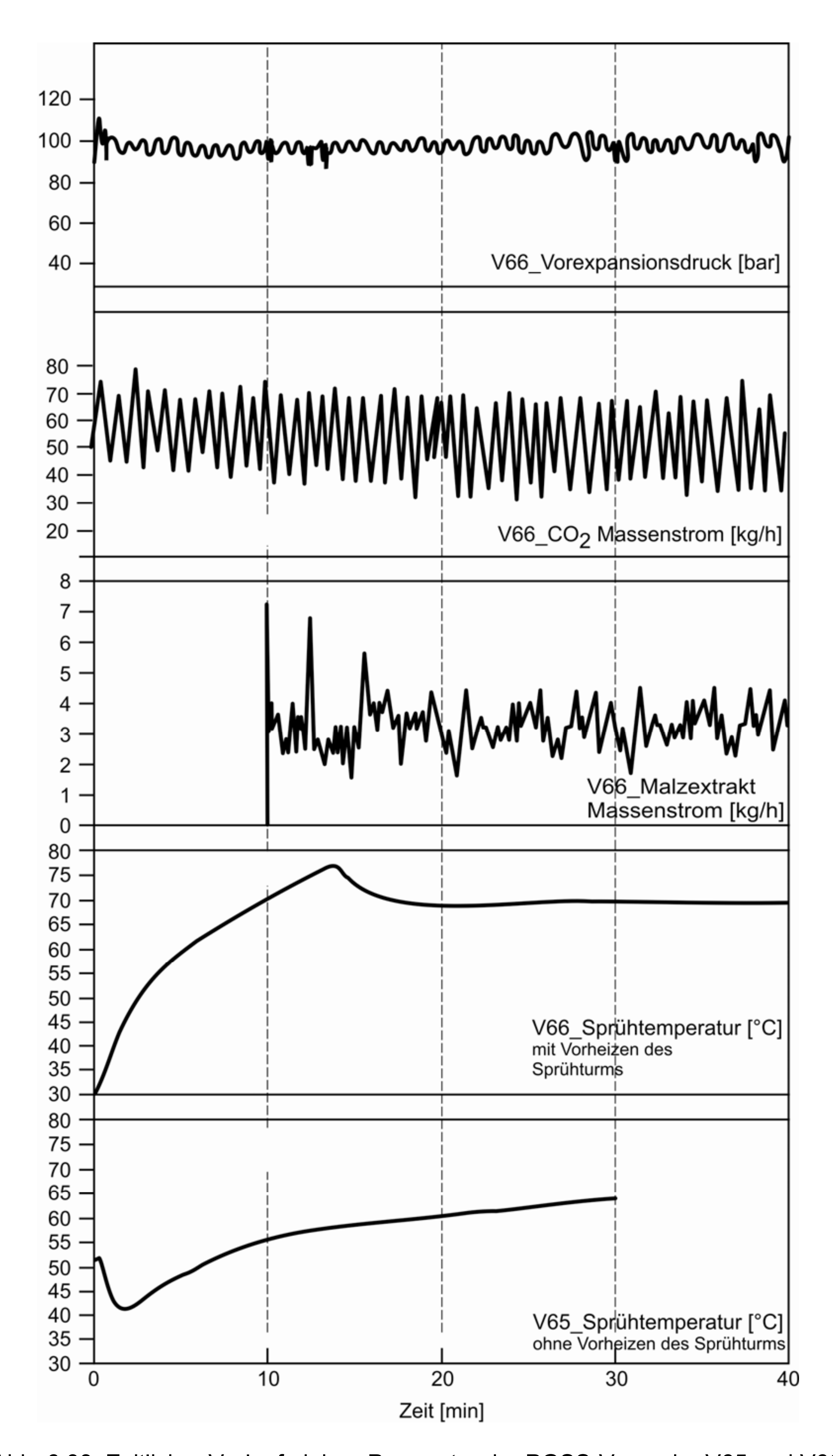


Abb. 6.33: Zeitlicher Verlauf einiger Parameter der PGSS-Versuche V65 und V66

6.4.1 Anzahl der eingesetzten Mischelemente

Zur Untersuchung des Einflusses der Anzahl der verwendeten Mischelemente (ME) auf die Partikeleigenschaften wurden drei Versuchsreihen (V26/V27/V28, V45/V49/V59/V47 und V54/V57) mit ME von 10 mm Durchmesser verglichen. Bei jeder Versuchsreihe wurden die anderen Versuchsparameter konstant gehalten. Die zugehörigen REM-Bilder der ersten und dritten Versuchsreihe sind in der Abb. 6.34 dargestellt. Auf den Bildern ist zu erkennen, dass die Anzahl der Mischelemente die Partikelmorphologie beeinflusst. Bei der Verwendung von Mischelementen sind die Partikel runder und regelmäßiger und besitzen kleinere Poren im Vergleich zu den Partikel, die ohne Mischelemente erzeugt wurden.

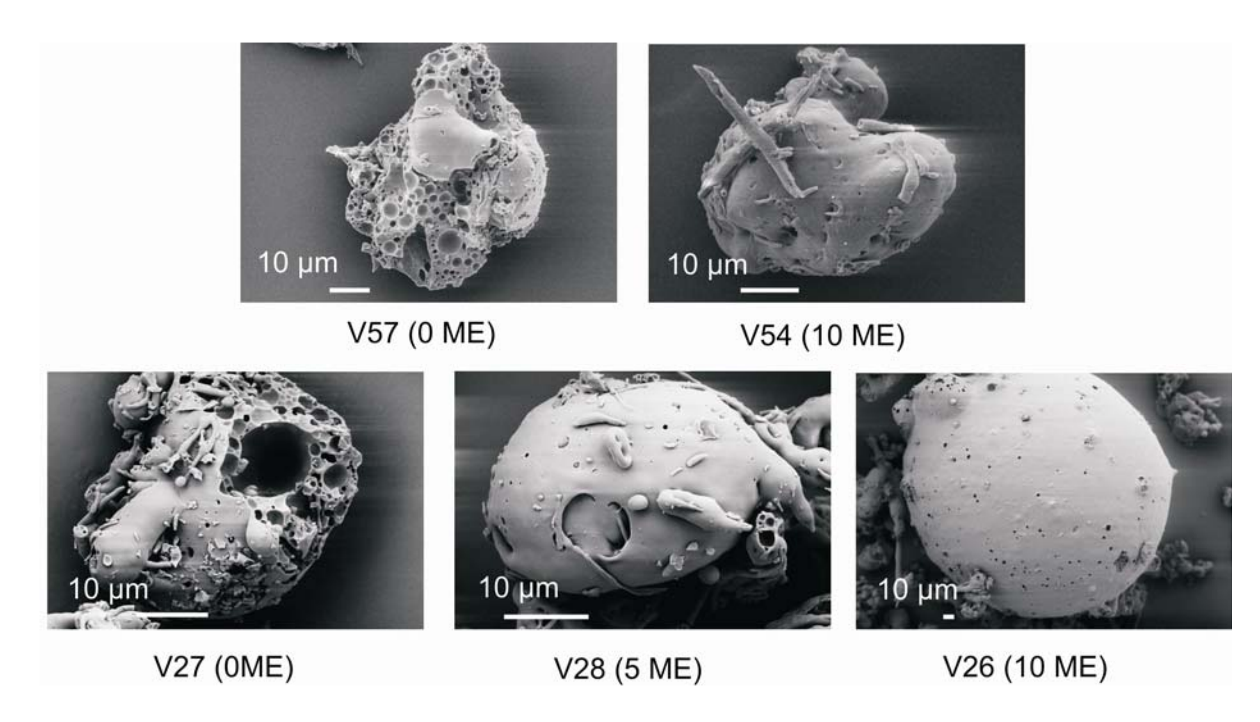


Abb. 6.34: Einfluss der Anzahl der Mischelemente (ME) auf die Partikelmorphologie

Diese Morphologieunterschiede spiegeln sich in der Schüttdichte und in der Partikelgrößenverteilung wider (Abb. 6.35 und Abb. 6.36). Die Partikel, die eine geringere Porosität aufweisen, zeigen eine höhere Schüttdichte. Die Bildung von größeren Partikeln wird durch eine höhere Anzahl von Mischelementen begünstigt.

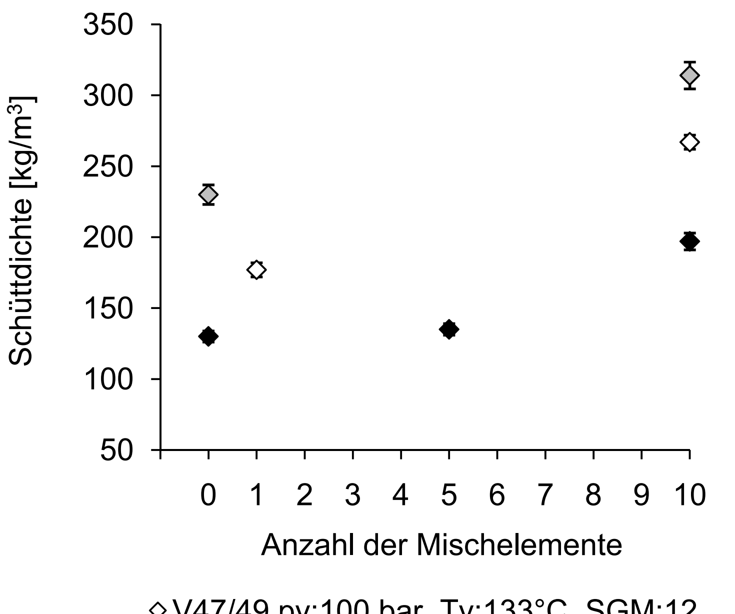


Abb. 6.35: Einfluss der Anzahl der Mischelemente auf die Schüttdichte

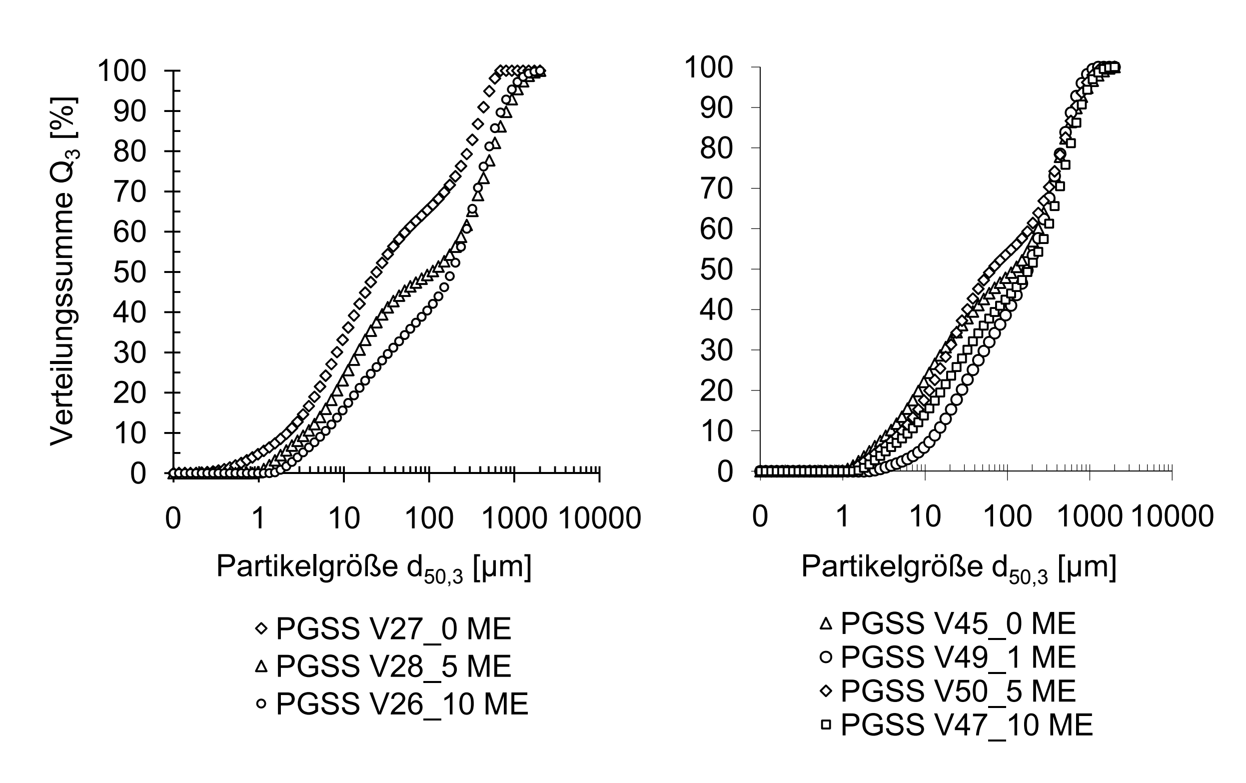


Abb. 6.36: Einfluss der Anzahl der Mischelemente auf die Partikelgrößenverteilung

Die Anzahl der Mischelemente hat auch einen merklichen Einfluss auf den Restwassergehalt der Partikel. Zwei Versuchsreihen werden in der Abb. 6.37 hinsichtlich des Restwassergehalts der Partikel verglichen. Anhand des Diagramms ist zu erkennen, dass mit zunehmender Anzahl an Mischelementen die Trocknung

effektiver ist. Eine Erhöhung der Anzahl der ME von 5 auf 10 hat allerdings keinen weiteren deutlichen Einfluss auf den Restwassergehalt. Die Verwendung nur eines Mischelementes hat gegenüber der Verwendung keines Mischelementes dagegen keinen deutlichen Einfluss auf den Restwassergehalt.

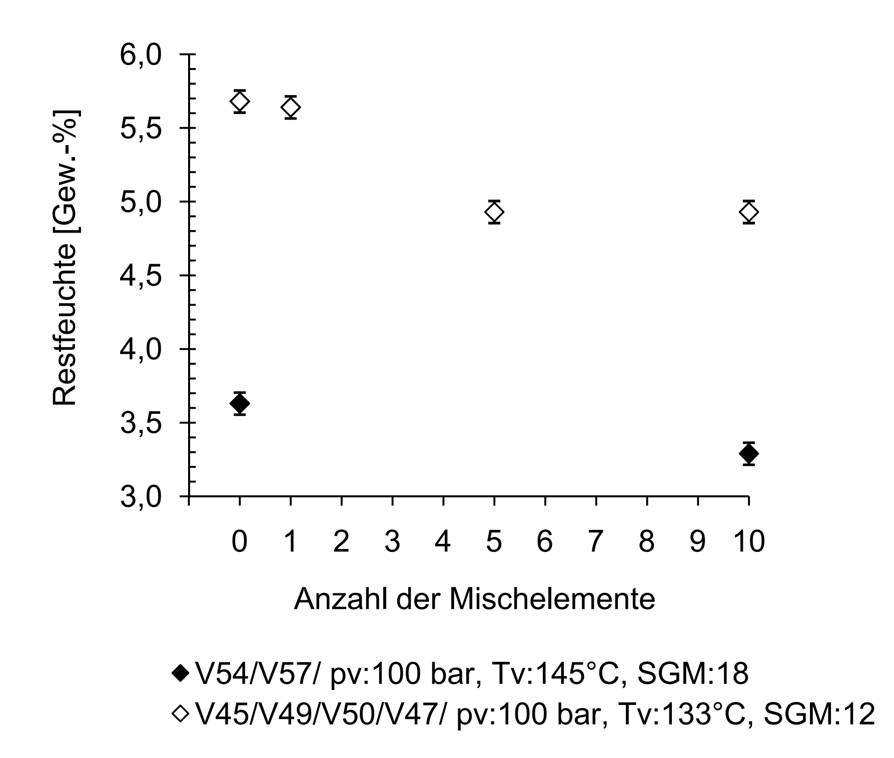


Abb. 6.37: Einfluss der Anzahl der Mischelemente auf den Restfeuchtegehalt

Die Abb. 6.38 stellt den Einfluss der Anzahl der Mischelemente auf den Bräunungsgrad dar. Zusätzlich ist zu erkennen, dass die Bräunung mit steigender Vorexpansionstemperatur zunimmt. Bei Verwendung von zehn Mischelementen ist die Bräunung geringer, während, wenn man auf die Mischelemente verzichtet, die Bräunung intensiver ist. Diese Beobachtung kann dadurch erklärt werden, dass die Verweilzeit in der 100 mm Mischstrecke bei Verwendung von Mischelementen geringer wird, da das Volumen in der Mischstrecke verringert wird und eine geringere Bräunung erhalten wird. Außerdem ergeben sich bei der Verwendung von Mischelementen eine bessere Durchmischung in radialer Richtung und dadurch eine homogenere Temperaturverteilung. Der Mischerblock wird mittels elektrischer Heizstäbe beheizt. Dadurch können lokal Wandtemperaturen auftreten, die je nach Kontaktzeit mit dem Produkt den Bräunungsgrad beeinflussen. Zusammenfassend ist festzustellen, dass der Bräunungsgrad vom Temperatur- und Strömungsprofil abhängt. Eine gute Quervermischung (wie sie bei 10 ME vorliegt) baut Temperaturspitzen ab, wodurch die Bräunung reduziert wird. Bei weniger guter Quervermischung (5 ME) scheinen noch Spitzen vorzuliegen, die möglicherweise größer sind als bei 0 ME. Dieser Effekt wird aber noch nicht vollständig verstanden; d.h., es ist unklar, warum die Verwendung von fünf Mischelementen teilweise zu

einem höheren Bräunungsgrad führt. Der Effekt der Mischelemente und der spezifischen Gasmenge auf den Bräunungsgrad wird im Abschnitt 6.4.8 ausführlicher analysiert.

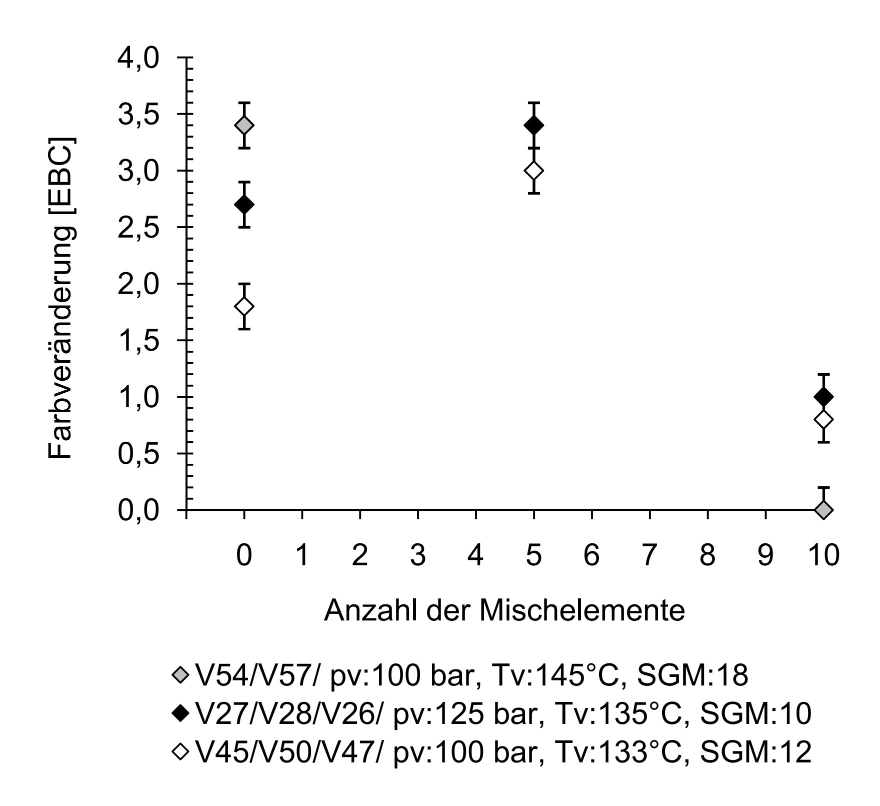


Abb. 6.38: Einfluss der Anzahl der Mischelemente auf die Bräunung

6.4.2 Durchmesser der Mischelemente

Die Verweilzeit des Malzextraktes in der Mischstrecke kann anhand des Durchmessers der Mischelemente indirekt gesteuert werden. Zwei Versuchsreihen (V40/V36 und V51/V48) wurden durchgeführt, in dem die 100 mm lange Mischstrecke mit Mischelementen verschiedener Durchmesser (6 und 10 mm) gefüllt wurde. Somit wurde das Volumen der Mischstrecke um knapp das 2,8-fache variiert und damit auch die Verweilzeit. Die tatsächliche Verweilzeit kann mit den bekannten Versuchsparametern nicht berechnet werden, da der Volumen-Anteil von CO_2 und Malzextrakt in der Mischstrecke unbekannt ist. Eine theoretisch maximale Verweilzeit wurde nach Gl. 13 berechnet. Dabei wurde das freie Volumen der Mischstrecke durch den Volumenstrom des Malzextraktes (ohne Berücksichtigung des CO_2-Stroms) dividiert:

$$\text{max. VWZ} = \frac{V_{\text{Mischstrecke}}}{\mathring{V}_{\text{Malzextrakt}}} \qquad \text{Gl. 13}$$

Die Restfeuchten des Malzextraktes für verschiedene Mischelementdurchmesser der Versuche sind in der Abb. 6.39 dargestellt. Bei den Versuchen 40 und 36 wurden

Agglomerate und bei den Versuchen 51 und 48 Pulver erhalten. Die berechneten maximale Verweilzeiten für die Versuche 48 (ME Ø 10mm) und 51 (ME Ø 6mm) betragen 7 s bzw. 2,6 s, für die Versuche 36 (ME Ø 6mm) und 40 (ME Ø 10mm), 1,3 s bzw., 3,6 s. Es ist zu sehen, dass obwohl die max. VWZ um das 2,7-fache variiert wurden, die Restfeuchten der Pulver in ähnlichen Bereichen liegen.

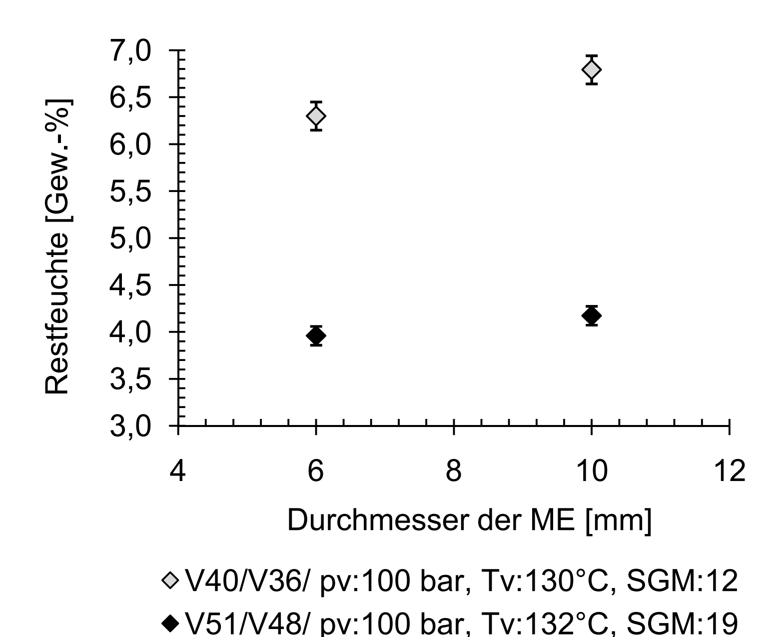


Abb. 6.39: Einfluss der ME-Durchmesser auf den Restfeuchtegehalt

Abb. 6.40 zeigt die Farbänderungen der Versuche. Es ist zu erkennen, dass der Bräunungsgrad leicht steigt, wenn die max. VWZ verlängert wird bzw. der ME-Durchmesser erhöht. Allerdings ist dieser Effekt nur bei erhöhter SGM zu erkennen.

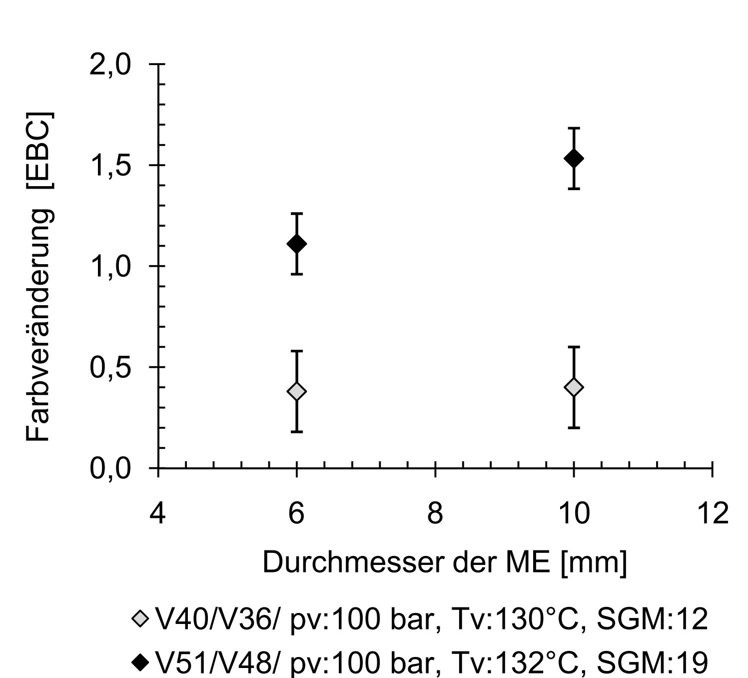


Abb. 6.40: Einfluss der ME-Durchmesser auf die Farbveränderung

Die Partikelgrößenverteilung zeigt ebenfalls eine leichte Abhängigkeit von dem Durchmesser der Mischelemente. Die Partikel sind etwas kleiner, wenn die rechnerische max. Verweilzeit des Malzextraktes größer ist.

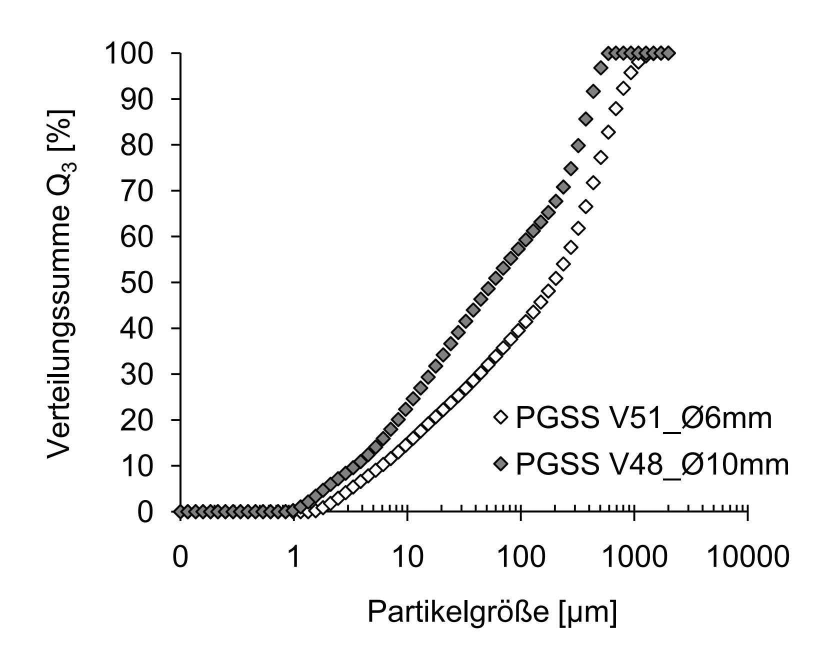


Abb. 6.41: Einfluss der ME-Durchmesser auf die Partikelgrößenverteilung

6.4.3 Spezifische Gasmenge

Ein wichtiger Prozessparameter des PGSS-Trocknungsverfahrens ist die spezifische Gasmenge (SGM, Verhältnis von Kohlendioxid- zum Malzextraktmassenstrom). Zur Untersuchung des Einflusses der SGM werden drei Versuchsreihen (V5/V12; V36/51, V47/V48) verglichen. Aus Abb. 6.42 ist zu entnehmen, dass die SGM einen besonders großen Einfluss auf den Restfeuchtegehalt des Pulvers hat. Eine spezifisch größere Menge an Kohlendioxid kann unter den Hochdruckbedingungen im statischen Mischer mehr Wasser aufnehmen. Folglich ist der Restfeuchtegehalt des Pulvers dabei geringer.

Darüberhinaus beeinflusst die SGM die Bräunung. Dies ist in der Abb. 6.43 zu erkennen. Eine Erhöhung der SGM bewirkt eine größere Veränderung des Farbwertes (stärkere Bräunung). Diese Beobachtung kann möglicherweise auf die Änderung der Phasengrenzfläche zwischen Malzextrakt und CO_2 zurückgeführt werden. Bei höherer SGM wird die Kontaktfläche (Durchmischung) zwischen den Fluiden größer, infolge größerer Scherkräfte in der Zweiphasenströmung. Zusätzlich ist bei Verwendung von höheren SGM eine höhere Menge an Energie verfügbar, um den Malzextrakt auf die Vorexpansionstemperatur zu erwärmen. Somit wird eine schnellere Erwärmung der Malzextrakt in der (100 mm) langen Mischstrecke geschehen und dadurch verweilt der Malzextrakt längere Zeit bei der Vorexpansions-temperatur. Eine stärkere Bräunung wird dadurch erzielt. Es ist wichtig zu erwähnen,

dass während der Versuche die Temperaturen von CO_2 und Malzextrakt vor der Mischstrecke sehr unterschiedlich waren, diese betrugen ca. 150 - 180°C bzw. 60°C.

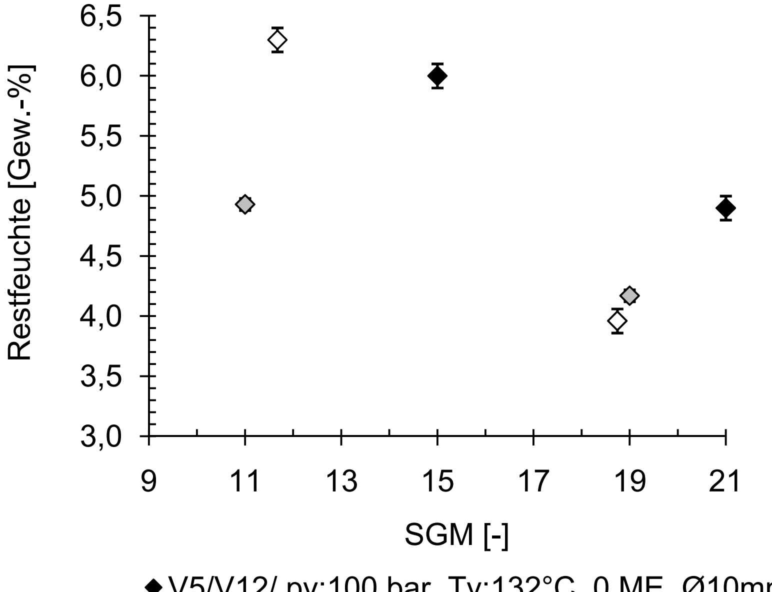


Abb. 6.42: Einfluss der SGM auf den Restfeuchtegehalt

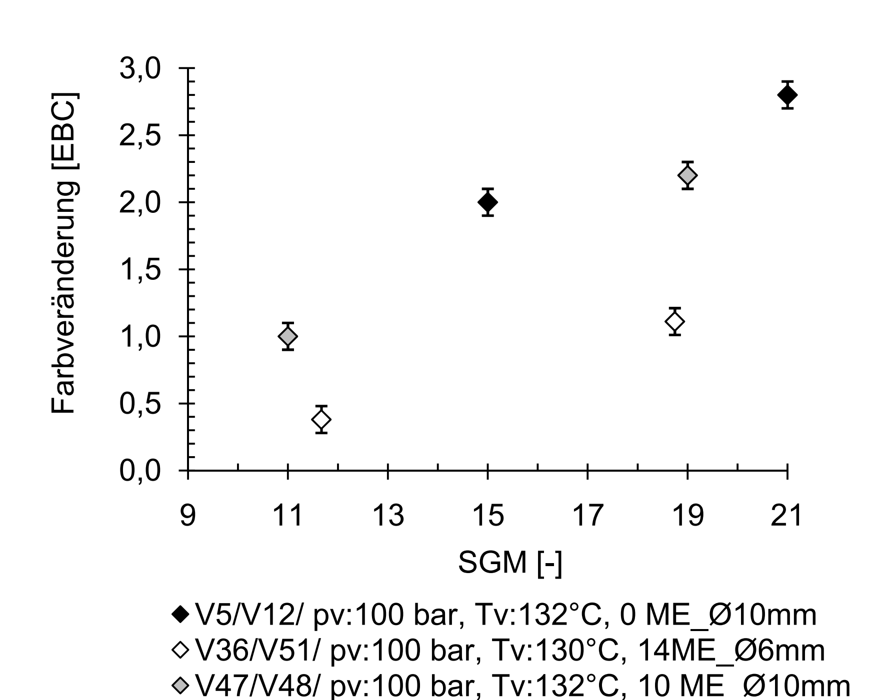


Abb. 6.43: Einfluss der SGM auf die Bräunung

Die Partikelgrößenverteilung wird außerdem durch die SGM beeinflusst. Bei höherer SGM werden die gebildeten Tropfen nach der Entspannung kleiner und demzufolge die trockenen Malzextraktpartikel auch. Die Partikelmorphologie ändert sich ebenfalls

mit der spezifischen Gasmenge. Bei hoher SGM entstehen bevorzugt poröse Partikel (Abb. 6.44) und folglich ist die Schüttdichte geringer.

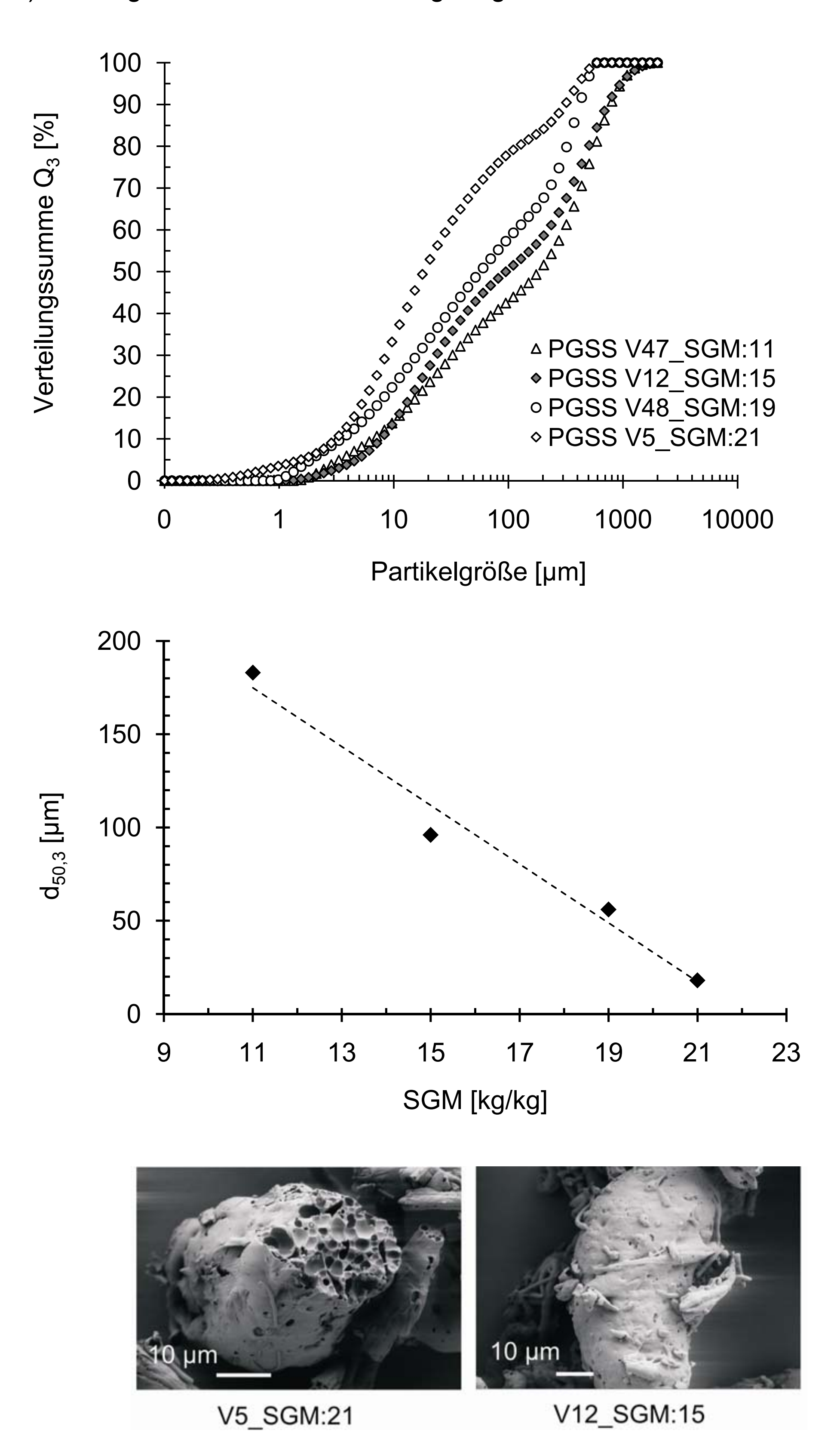


Abb. 6.44: Einfluss der spezifischen Gasmenge auf die Partikelgrößenverteilung (oben), die Medianwerte (Mitte) und die Partikelmorphologie (unten)

6.4.4 Vorexpansionsdruck

Eine weitere Einflussgröße auf die Ergebnisse der PGSS-Trocknungsversuche ist der Vorexpansionsdruck (p_v). Dieser Druck wurde unmittelbar vor der Düse gemessen und wird maßgeblich durch die Wahl des Düsendurchmessers beeinflusst. Er resultiert aus dem Druck und Zusammenwirken der gewählten Kohlendioxid- und Malzextraktmassenströme und der Vorexpansionstemperatur.

Der Vorexpansionsdruck beeinflusst alle Pulvereigenschaften. Er besitzt einen direkten und starken Einfluss auf die Schüttdichte. Bei höherem Vorexpansionsdruck ist die Porosität der Partikel größer als bei niedrigeren Drücken und die Schüttdichte des Malzextraktpulvers sinkt. In der Abb. 6.45 ist die Schüttdichte aller Versuche über dem Vorexpansionsdruck aufgetragen. Darin ist erkennbar, dass die Schüttdichte tendenziell mit höherem Sprühdruck sinkt.

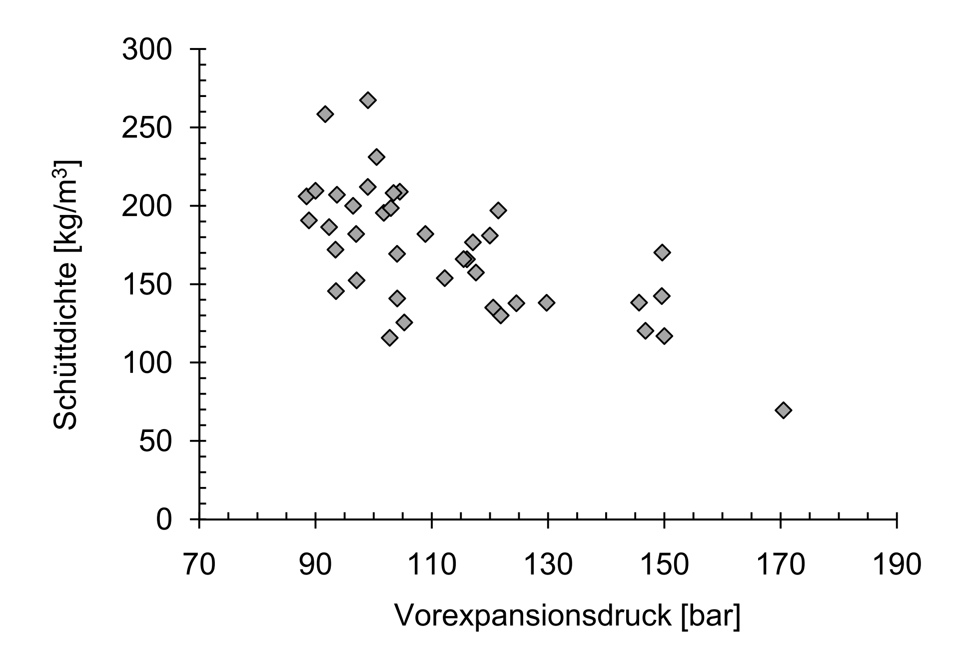


Abb. 6.45: Einfluss des Vorexpansionsdruckes auf die Schüttdichte

Um den Einfluss des Vorexpansionsdruckes auf die anderen Partikeleigenschaften zu veranschaulichen, werden zwei Versuchsreihen (V16/V22 und V43/V45) verglichen. Die vergleichbaren Versuche von jeder Gruppe haben ähnliche SGM, nahezu gleiche Vorexpansionstemperatur sowie gleiche Anzahl an Mischelementen. Sie unterscheiden sich jedoch deutlich in den Vorexpansionsdrucken. Der Einfluss des Druckes auf die Partikelgröße ist in Abb. 6.46 zu erkennen. Es ist festzustellen, dass mit steigendem Sprühdruck bei vergleichbarer Vorexpansionstemperatur und vergleichbarer spezifischer Gasmenge kleinere Partikel entstehen und die Partikelgrößenverteilung enger wird.

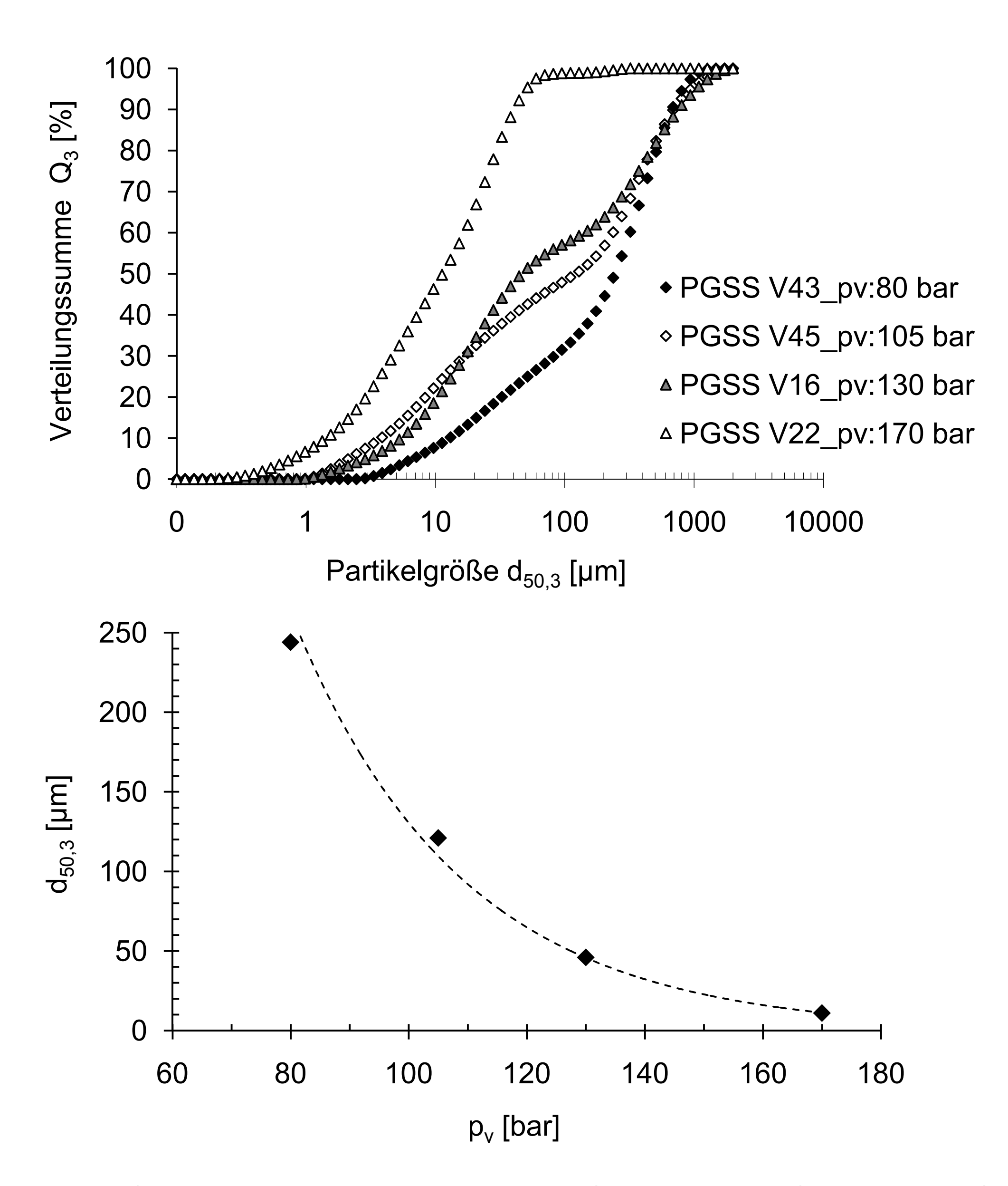


Abb. 6.46: Einfluss des Vorexpansionsdruckes auf die Partikelgrößenverteilung (oben) und die Medianwerte (unten)

Der Einfluss des Druckes auf den Restfeuchtegehalt ist in der Abb. 6.47 dargestellt. Im Abschnitt 6.1.1 wurde festgestellt, dass mit steigendem Druck die Löslichkeit des Wassers im CO_2 steigt und damit die Extraktion des Wassers aus dem Malzextrakt begünstigt wird. Es ist zu vermuten, dass eine Erhöhung des Vorexpansionsdruckes zu einem niedrigeren Restwassergehalt des Pulvers führen sollte. Dieser Effekt lässt sich allerdings in Abb. 6.47 nicht eindeutig erkennen. Abhängig von den Vorexpansionsbedingungen stellt sich eine Nachexpansionstemperatur ein, welche den Restfeuchtegehalt des Pulvers beeinflusst. Demzufolge begünstigt eine Erhöhung des Druckes nicht immer die Trocknung, da bei höheren Drücken der Joule-Thomson Effekt stärker ist und die Nachexpansionstemperatur fällt. Bei niedrigerer Nachexpansionstemperatur verläuft die Trocknung langsamer, wodurch höhere Restfeuchten erhalten werden.

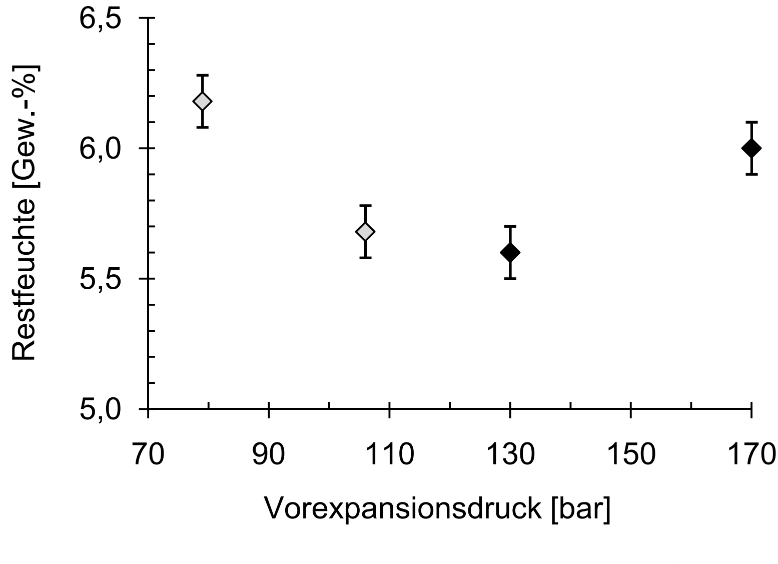


Abb. 6.47: Einfluss des Vorexpansionsdruckes auf die Restfeuchte

Der Einfluss des Vorexpansionsdruckes auf den Bräunungsgrad ist in Abb. 6.48 dargestellt. Bei dem Versuchspaar V16/V22 ist eine Absenkung von 17 % (2 EBC) bei einer Druckerhöhung von 130 auf 170 bar festgestellt worden. Diese Beobachtung stimmt mit den im Abschnitt 6.2.2 vorgestellten Ergebnissen überein, wo bei höheren Drücken die Bräunungsreaktion bis um 11 % langsamer verläuft. Dieser Effekt liegt bei den Sprühversuchen bei Drücken zwischen 80 und 110 bar im Rahmen der Messgenauigkeit.

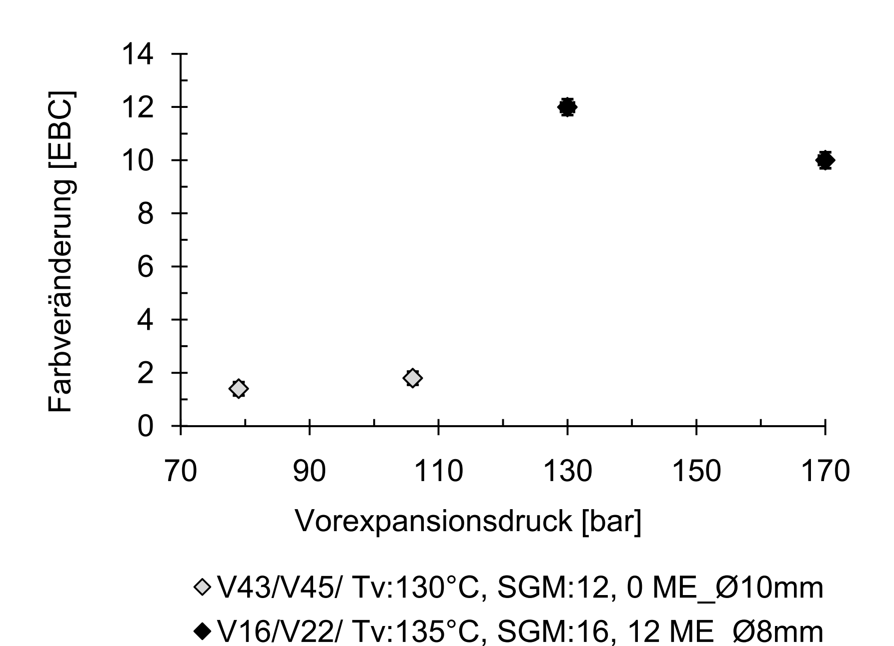


Abb. 6.48: Einfluss des Vorexpansionsdruckes auf den Bräunungsgrad

6.4.5 Vorexpansionstemperatur

Die Vorexpansionstemperatur ist ein wichtiger Parameter beim PGSS-Trocknungsverfahren. Sie hängt als Mischungstemperatur von der CO_2-Temperatur und vom CO_2-Massenstrom sowie von der Malzextrakt-Temperatur und vom Malzextrakt-Massenstrom ab. Um den Einfluss der Vorexpansionstemperatur auf die Pulverisierung und Partikeleigenschaften zu analysieren, wurde eine Versuchsreihe (V18/V19/V20/V21) durchgeführt. Bei diesen Versuchen wurde die Vorexpansionstemperatur stufenweise erhöht, während der Vorexpansionsdruck und die SGM etwa konstant gehalten wurden.

Die Abb. 6.49 und Abb. 6.50 stellen die Farbveränderung und den Restfeuchtegehalt in Abhängigkeit von Vorexpansionstemperatur dar. Es ist zu erkennen, dass höhere Vorexpansionstemperaturen im statischen Mischer zur einer stärkeren Bräunung sowie zu einer effektiveren Trocknung führen. Eine Erhöhung der Vorexpansionstemperatur hat eine Erhöhung der Sprühturmtemperatur zur Konsequenz, was die Trocknung positiv beeinflusst. Im folgenden Abschnitt werden die Einflüsse der Sprühparameter auf die Bräunung ausführlich analysiert.

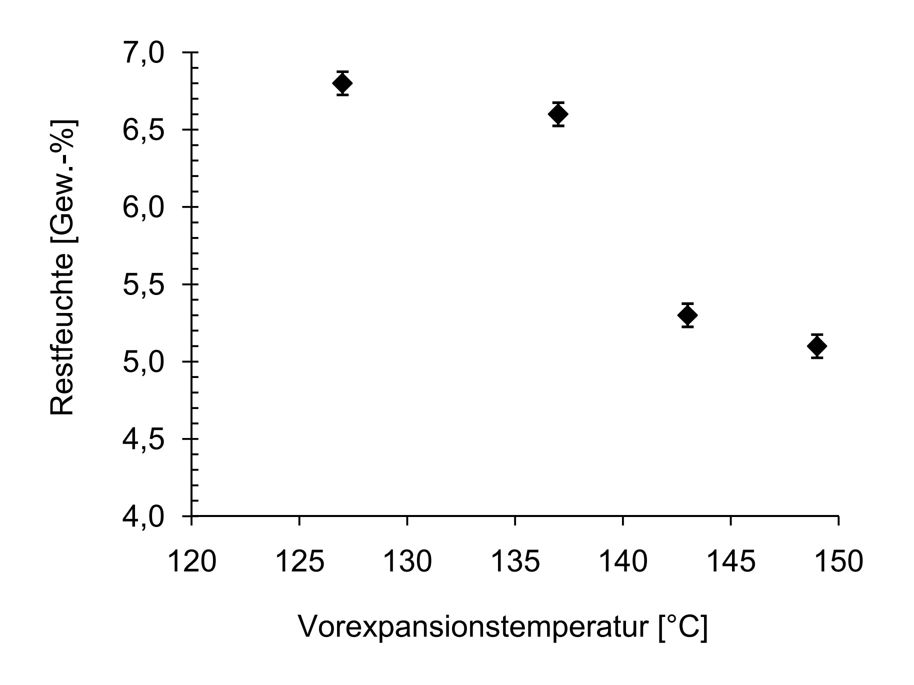


Abb. 6.49: Abhängigkeit des Restfeuchtegehaltes von der Vorexpansionstemperatur

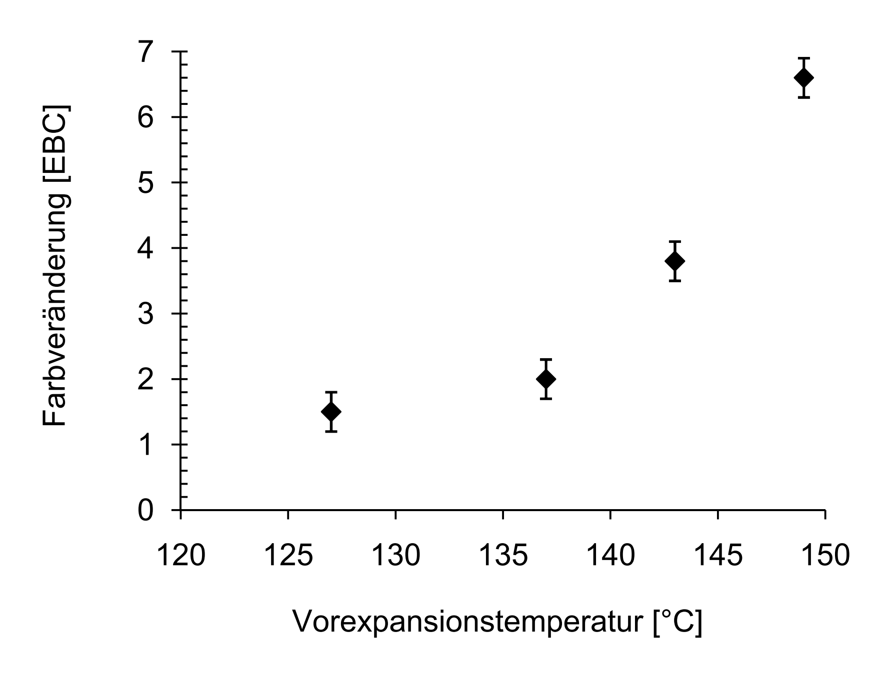
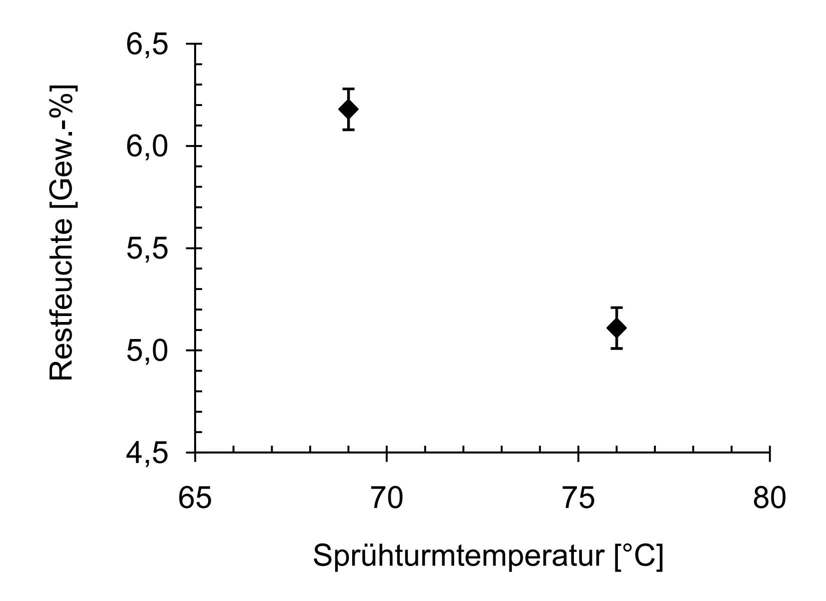


Abb. 6.50: Abhängigkeit des Bräunungsgrades von der Vorexpansionstemperatur

Weitere Einflüsse der Erhöhung der Vorexpansionstemperatur von 125 auf 160°C auf die Partikeleigenschaften sind eine leichte Absenkung der Partikelgröße und Erhöhung der Rütteldichte.

6.4.6 Sprühturmtemperatur

Eine Vortrocknung des Malzextraktes erfolgt beim PGSS-Verfahren durch Hochdruckextraktion von Wasser mittels Kohlendioxid in der Mischstrecke und anschließend durch Entweichen von feuchtem Kohlendioxid bei der Entspannung in der Düse; die weitere Trocknung der Partikel erfolgt im Sprühturm durch Heißluft. Die Sprühturmbedingungen sind wie bei einer einfachen Sprühtrocknung wichtig für die Eigenschaften des entstehenden Pulvers. Die Abb. 6.51 vergleicht zwei Sprühversuche, die sich im Wesentlichen in der Sprühturmtemperatur unterscheiden. Um höhere Sprühturmtemperaturen zu erreichen, wurde der Sprühturm, in einem dieser Versuche auf 90°C vorgeheizt. Der anschließende Sprühversuch selbst hat nur 10 Minuten gedauert. Die stationäre Nachexpansionstemperatur wurde absichtlich nicht erreicht. Eine mittlere Erhöhung von 7 K der Sprühturmtemperatur bewirkt hiernach eine Senkung von knapp 1 Gew.-% in der Restfeuchte. Die Restfeuchte des Pulvers hängt also auch von der Nachexpansionstemperatur ab. Weitere Einflüsse auf die Partikeleigenschaften wurden nicht festgestellt.



◆ V43/V44/ pv: 78 bar, Tv:130°C, SGM:12, 0 ME_Ø10mm

Abb. 6.51: Einfluss der Sprühturmtemperatur auf die Trocknung

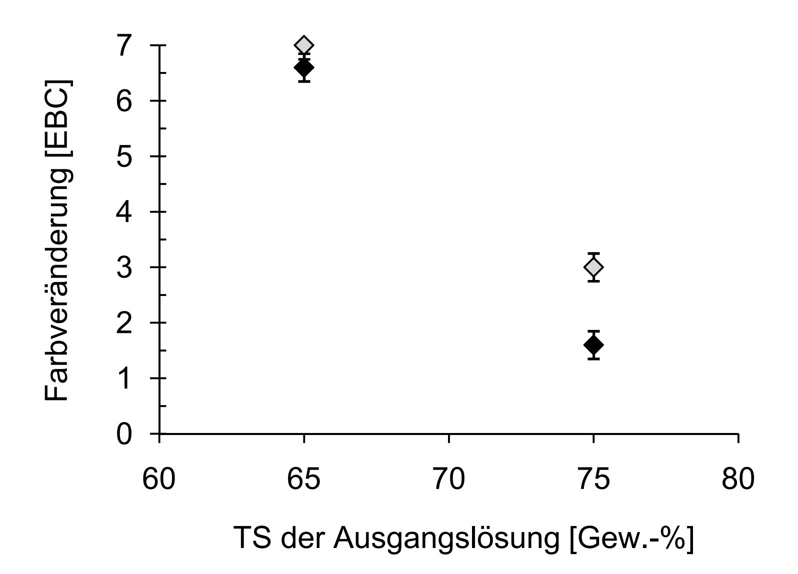
6.4.7 Verdünnung des Malzextraktes

Um den Einfluss des Trockenmasseanteiles der Malzextraktlösung zu prüfen, wurde der ursprüngliche Malzextrakt (75 Gew.-% TS) auf einen Wassergehalt von 35 Gew.-% (entsprechend einem TS-Gehalt von 65 Gew.-%) verdünnt. Bei diesem Wassergehalt ist die Viskosität des Malzextraktes bei Raumtemperatur von 6000 auf 18 mPa·s gesunken. Damit ist die Malzextraktlösung ohne weitere Erwärmung mit der installierten Pumpe einfach zu fördern. Die Verdünnung des Malzextraktes hat die Veränderung einiger Eigenschaften zur Folge.

Zwei Versuchsreihen (V24/V32 und V52/V53), die unterschiedliche Wasseranteile in der Ausgangslösung aufwiesen, wurden verglichen. Die Abb. 6.52 zeigt die REM-Aufnahmen der erhaltenen Partikel in der ersten Versuchsreihe. Das Pulver aus dem Versuch V32 mit einem höheren Wasseranteil der Ausgangslösung weist im Gegensatz zu den Partikeln vom Versuch V24 zahlreiche Poren auf. Obwohl die SGM bei V24 höher als bei V32 war (29 vs.19), sind die Partikel von V32 wesentlich poröser als die Partikel von V24. Die starke Porosität beeinflusst die Schüttdichte, das Kompaktierungsverhalten und die Lagerstabilität des Produktes. Die extrem porösen Partikel nehmen Wasser aufgrund der großen spezifischen Oberfläche schneller auf, zeigen eine niedrigere Schüttdichte und ein starkes Kompaktierungsverhalten.

Mit der Absenkung der Viskosität auf 18 mPa·s steigt die Beweglichkeit der Moleküle und damit geschehen die Reaktionen schneller. Außerdem wird die Wasseraktivität der Lösung und damit die Reaktionsgeschwindigkeit geändert. Nach Abb. 2.12 findet

die Maillard-Reaktion bei A_w-Werten von 0,7 schneller statt. Laut der Versuchsergebnisse verläuft die Maillard-Reaktion bei einer Malzextraktlösung mit 35 Gew.-% Wassergehalt schneller als bei einer Lösung mit 25 Gew.-% Wassergehalt (Abb. 6.52).



◇ V24/V32/ pv:100 bar, Tv:137°C, 10 ME_Ø10mm
◆ V52/V53/ pv:90 bar, Tv:145°C, SGM:18, 10 ME_Ø10mm

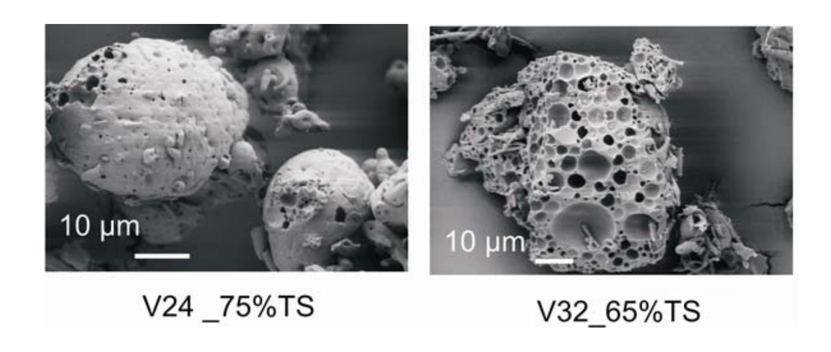


Abb. 6.52: Einfluss der Verdünnung des Malzextraktes auf den Bräunungsgrad (oben) und die Partikelmorphologie (unten)

Der Einfluss der Verdünnung des Malzextraktes auf die Partikelgrößenverteilung ist in keiner Versuchsreihe ganz eindeutig. Bei einer Erhöhung der Verdünnung ist die Lösung niedrigviskoser und damit ist das Zerreißen der Partikel einfacher. Die Partikel sollten kleiner werden, wenn die Verdünnung höher ist. Laut der Ergebnisse ist das allerdings nicht immer der Fall (Abb. 6.53). Die größeren Partikeln bei Verwendung von verdünnten Lösungen können auf eine spätere Agglomeration der Partikel zurückgeführt werden.

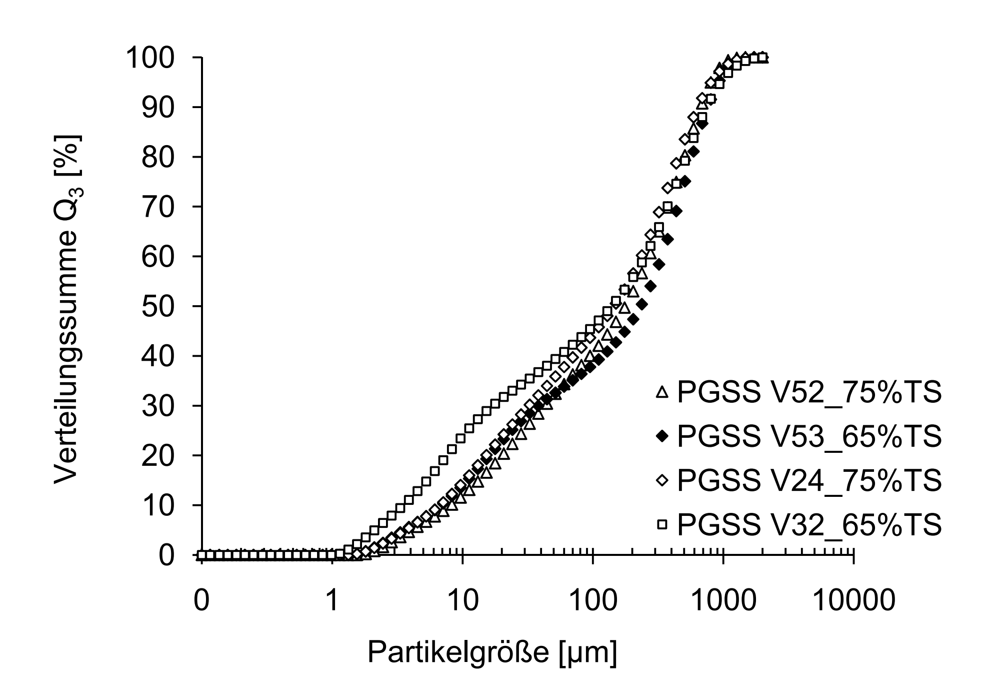


Abb. 6.53: Einfluss der Verdünnung des Malzextraktes auf die Partikelgrößenverteilung

6.4.8 Partikelbildung in Abhängigkeit von den Sprühturmbedingungen

Aus den Untersuchungen zur Sorptionsisotherme bei einer (Sprühturm-)Temperatur von 65°C (s. Abb. 6.76 im Abschnitt 6.5 - Sorptionsisotherme) ist bekannt, dass stabiles Pulver dann vorliegt, wenn der Wassergehalt unter 3,5 g Wasser pro 100 g Trockensubstanz liegt. Dies ist im Gleichgewicht dann der Fall, wenn die relative Umgebungsfeuchte unter 20 % liegt. Für den Sprühprozess bedeutet dies, dass zunächst mindestens soviel Wasser aus der Lösung entfernt werden muss, dass ein Wert von 3,5 % Restwassergehalt in der Trockenmasse unterschritten wird. Dabei entsteht im Prozess im Sprühturm eine feuchte Kohlendioxidatmosphäre. Je nach deren Wassergehalt wird daher das Pulver solange Wasser aus der Sprühturmatmosphäre aufnehmen oder abgeben, bis das Gleichgewicht erreicht ist, oder das Pulver aus dem Sprühturm entnommen wird.

Je nach CO_2-Massenstrom und freigesetzter Wassermenge ergibt sich eine bestimmte Zusammensetzung der Atmosphäre im Sprühturm. Dieser Zusammensetzung kann wiederum eine relative Feuchte zugeordnet werden. Da die Wasseraufnahmekapazität von CO_2 begrenzt ist und von der Temperatur abhängt, liegt der mögliche Arbeitsbereich für PGSS Versuche, in denen trockenes Pulver hergestellt werden soll, oberhalb der Taulinie (Abb. 2.3). In der Abb. 6.54 sind alle PGSS-Versuche eingetragen. Die Versuche bei denen Pulver bzw. leichte Agglomerate erhalten wurden sind mit der Beschriftung „erfolgreiche Versuche" gekennzeichnet, und die Versuche, bei denen sich Klumpen oder eine klebrige Masse gebildet haben, sind mit „erfolglose Versuche" gekennzeichnet. Fast alle erfolgreichen Versuche liegen oberhalb der Linie von 20 % relativer Luftfeuchte,

(r.F. < 20 %) bei verschiedenen Temperaturen. Bei den Versuchen in denen kein trockenes Pulver hergestellt wurde, liegt die relative Luftfeuchte nahe oder unter der Linie von 20 % (r.F. < 20%).

Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen der Messung von Sorptionsisothermen. Da die Stabilität des Pulvers von der relativen Luftfeuchte stark abhängt, sollte die Menge an CO_2 während des Versuches ausreichend sein, um eine geringe relative Feuchte (r.F. < 20 %) im Sprühturm einzustellen. Die eingestellten Bedingungen im Sprühturm hängen von der spezifischen Gasmenge und den Vorexpansionsbedingungen ab. Im nächsten Abschnitt wird der Arbeitsbereich der PGSS-Versuche in Abhängigkeit der SGM und der Vorexpansionsbedingungen experimentell eingegrenzt.

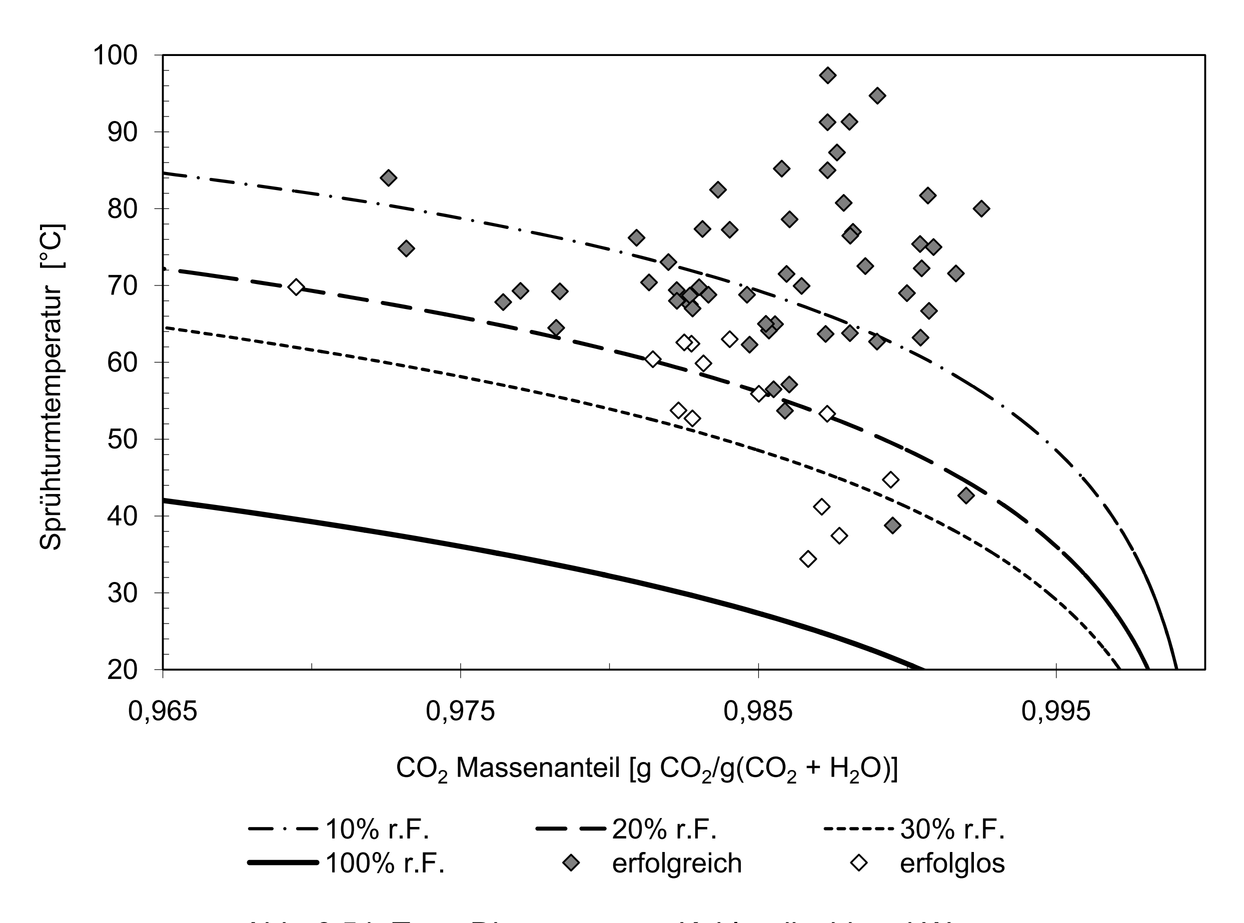


Abb. 6.54: T-x-y Diagramm von Kohlendioxid und Wasser

Die Sprühturmbedingungen spielen eine große Rolle für den Erfolg eines PGSS-Versuches. Um zu überprüfen, inwieweit die Sprühturmbedingungen die Trocknung beeinflussen, wurden die theoretischen Wassergehalte der Malzextraktpulver unter Annahme einer reinen Extraktion des Wassers mittels CO_2 im statischen Mischer berechnet. Mithilfe der Phasengleichgewichtsuntersuchungen (Abschnitt 6.1.1) ist bekannt, wie viel Wasser sich vom Malzextrakt bei bestimmten Druck- und Temperaturbedingungen in Kohlendioxid lösen kann. Somit wurden die zugehörigen Massenbilanzen bei 100 bar und 120°C für verschiedene spezifische Gasmengen

erstellt und die extrahierten Mengen Wasser kalkuliert. Die Abb. 6.55 stellt die berechneten Werte dar. Es wurden verschiedene PGSS-Trocknungsversuche, die bei Verwendung von 10 Mischelementen (Ø 10mm), 100 bar und bei ca. 120°C durchgeführt wurden, ausgewählt und deren Wassergehalt in Abhängigkeit von der SGM im Diagramm erstellt. Anhand des Diagramms sind die experimentellen Restwassergehalte der Pulver in allen Fällen niedriger als die berechneten Restwassergehalte. Diese Ergebnisse bestätigen, dass sich die Trocknung des Malzextraktes in zwei Etappen vollzieht. Ein Teil des Wassers wird unter hohem Druck im statischen Mischer durch Kohlendioxid extrahiert; ein weiterer Teil entweicht mit gelöstem CO_2 bei der Entspannung in der Düse; der dritte Teil wird im Sprühturm verdunstet. Bei einer durchschnittlichen Restfeuchte im Pulver von 5 Gew.-% sind 16 Gew.-% des ursprünglichen Gehaltes an Wasser vom Malzextrakt im Pulver geblieben. Die restlichen 84 Gew.-% an Wasser wurden im Prozess abgezogen. Je höher die Menge an verwendetem Kohlendioxid (SGM) ist, desto mehr Wasser, bis zu 84 Gew.-%, wird im statischen Mischer extrahiert (V23). Ist die verwendete spezifische Gasmenge zu gering, um das notwendige Wasser des Malzextraktes zu extrahieren, werden bis zu 49 Gew.-% des gesamten Wasser im Sprühturm verdunstet (V47).

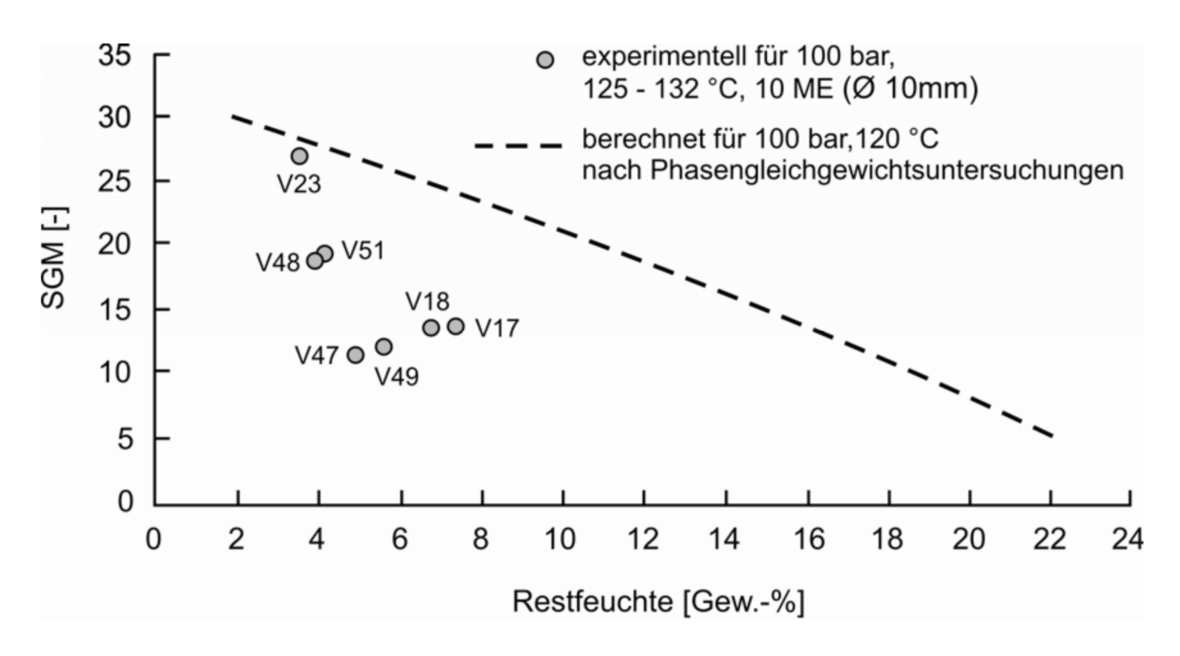


Abb. 6.55: Berechnete und experimentelle erhaltene Restfeuchtegehalte

6.4.9 Optimaler Arbeitsbereich

Anhand experimenteller Versuche wurde der Arbeitsbereich für die Trocknung des Malzextraktes ermittelt. Die Abb. 6.56 zeigt die Parameterkombinationen des Vorexpansionsdruckes, Vorexpansionstemperatur und der spezifischen Gasmenge, bei Verwendung von zehn Mischelementen (Ø10 mm) in der Mischstrecke, die notwendig sind, um Pulver zu erzeugen. Der Arbeitsbereich liegt jeweils oberhalb der gestrichelten Linie. Laut der erhaltenen Ergebnisse sind bei 150 bar höhere Vorexpansionstemperaturen oder eine höhere SGM nötig, um Malzextraktpartikel zu erzeugen, als bei 100 bar. Dieses Phänomen ergibt sich aus den unterschiedlichen Nachexpansionstemperaturen (Sprühturmtemperaturen). Bei der Verwendung von höherem Vorexpansionsdruck ist der Joule-Thomson Effekt stärker und somit die Kühlung des Sprühturmes stärker. Um diesen Effekt auszugleichen, ist es notwendig, mehr Kohlendioxid pro kg Malzextrakt zu benutzen oder bei höheren Vorexpansionstemperaturen zu arbeiten.

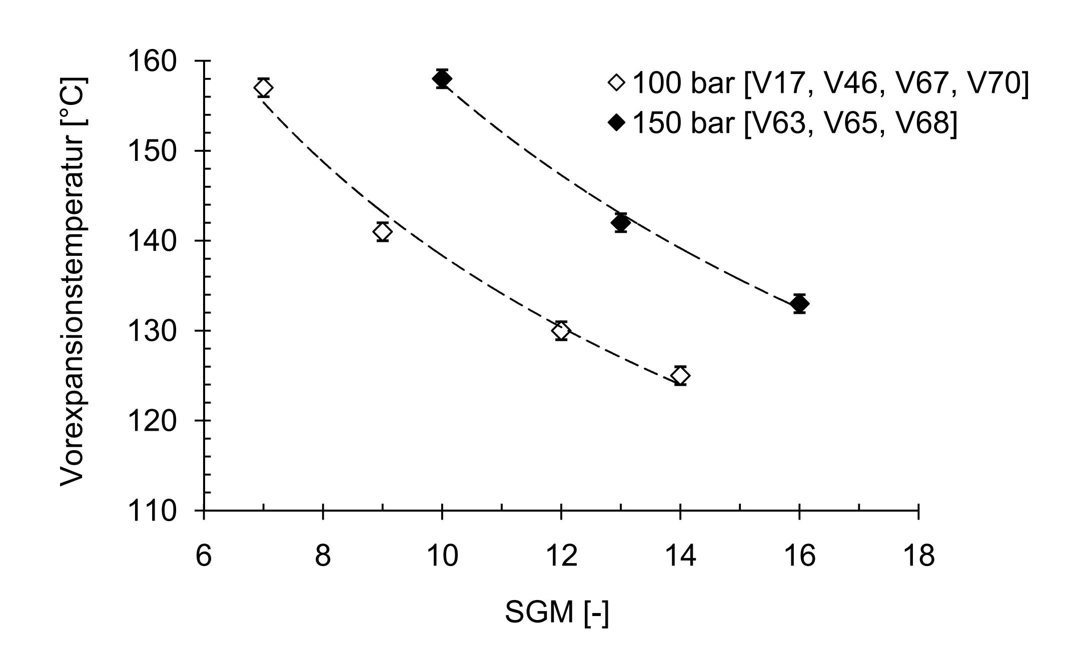


Abb. 6.56: Arbeitsbereich für die Trocknung des Malzextraktes

Die günstigsten Parameter für die Malzextrakttrocknung sind niedrigere Drücke bei einer mäßigen Trocknung. Dabei sind weniger Kohlendioxid pro kg Malzextrakt sowie niedrigere Vorexpansionstemperaturen erforderlich, und somit wird der Prozess insgesamt günstiger.

Mit Hilfe des Programms Statgraphics 4.0 wurden experimentelle Daten mittels eines „3-level Factorial design 3ˆ2“ analysiert und eine „responce surface“ ermittelt. Als Variable wurden die Vorexpansionstemperatur (125; 137; 149°C) und die spezifische Gasmenge (12; 17; 24) angegeben. Als Antwortvariable ist der Restfeuchtegehalt in Gew.-% gegeben. Die Abb. 6.57 stellt die nach dem Modell erhaltenen

Restfeuchtegehalte in Abhängigkeit von der Vorexpansionstemperatur und spezifischen Gasmenge bei einem konstanten Vorexpansionsdruck von 100 bar und Verwendung von 10 ME (Ø 10mm) dar (R^2 = 0,9). Die erhaltenen experimentellen Nachexpansionstemperaturen liegen zwischen 85 und 60°C.

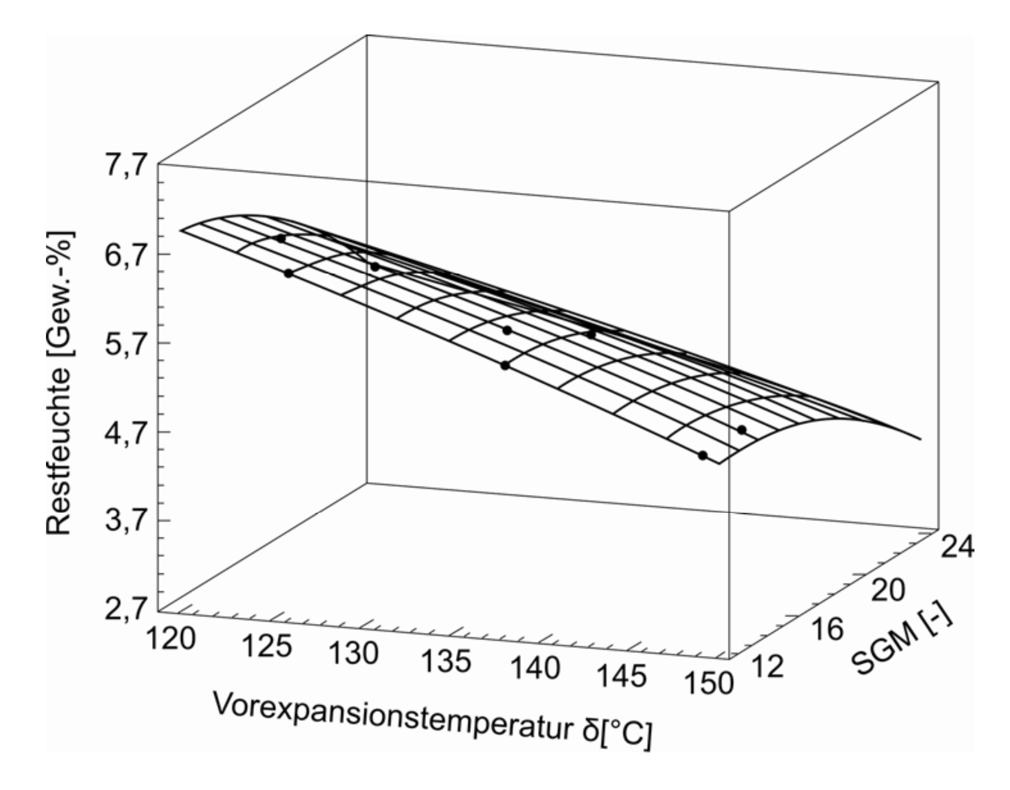


Abb. 6.57: Optimierte „responce surface“ bei einem Vorexpansionsdruck von 100 bar [V14, V15, V20, V21, V24, V35, V38, V42, V62]

Anhand des Diagramms und der Gl. 14 ist es möglich, den Restfeuchtegehalt des Pulvers im Bezug auf die Vorexpansionstemperatur und die spezifische Gasmenge bei 100 bar abzuschätzen.

$$\text{Restfeuchte [Gew.-\%]} = 11{,}48 - 0{,}0389\ \text{SGM} - 0{,}008\ \delta - 0{,}0097\ \text{SGM}^2 + 0{,}002\ \text{SGM}\ \delta - 0{,}00032\ \delta^2 \qquad \text{Gl. 14}$$

6.4.10 Steuerung des Bräunungsgrades

Der Einfluss jedes einzelnen betrachteten Versuchsparameters auf die Bräunung wurde im vorherigen Abschnitt beschrieben. Die wichtigsten Parameter, die den Bräunungsgrad bestimmen, sind: Vorexpansionstemperatur, spezifische Gasmenge, Anzahl der Mischelemente, Verweilzeit und Vorexpansionsdruck.

$$\text{Bräunungsgrad} = f\,(T_v, SGM, ME, VWZ, p_v)$$

Die Vorexpansionstemperatur ist der Parameter, der den größten Einfluss auf den Bräunungsgrad hat (s. Abschnitt 6.2). Die SGM und die Anzahl der Mischelemente bestimmen die Mischgüte in der Mischstrecke. Dadurch wird der Bräunungsgrad beeinflusst. Die tatsächliche Verweilzeit des Malzextraktes in der Mischstrecke ist unbekannt, da eine genaue Messung der Volumenanteile von Malzextrakt und CO_2 in der verwendeten Anlage nicht möglich ist. Der Vorexpansionsdruck hat erwartungsgemäß nur einen untergeordneten Einfluss auf den Bräunungsgrad (s. Abschnitt 6.2.2).

Zur Untersuchung des Einflusses der Versuchsparameter auf den Bräunungsgrad wurden vier Versuchsreihen (15 Versuche) durchgeführt. Die Tab. 6.16 stellt die Parameter dieser Versuchsreihen dar.

Tab. 6.16: Gruppeneinteilung bei der Beschreibung der Ergebnisse

Reihe	Versuche	SGM	Anzahl an Mischelemente	Druck [bar]
I	V40, V42, V47, V71	12	10	100
II	V43, V44, V45, V46, V27	12	0	100
III	V19, V20, V21	15	10	100
IV	V8, V9, V15	24	0/0/5	150

Im Abschnitt 6.2.1 wurde die thermische Behandlung des Malzextraktes bei Umgebungsdruck analysiert und dabei festgestellt, dass die Bräunung mit Hilfe der Temperatur und der Verweilzeit gesteuert werden kann. Außerdem wurden die Reaktionsgeschwindigkeiten der Maillard-Reaktion bei verschiedenen Temperaturen bestimmt.

In den Versuchen wurden Farbveränderungen von 0 bis zu 29 EBC erreicht. Wegen der starken Änderung der Farbwerte werden die experimentellen Ergebnisse und Berechnungen in zwei Diagrammen dargestellt. Abb. 6.58 stellt die Ergebnisse der Versuchsreihen I, II und III (EBC bis zu 7) und die Abb. 6.59 diejenigen der Versuchsreihen I bis IV (EBC bis zu 29) dar. Zusätzlich ist mit den im Abschnitt 6.2.1 bestimmten Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten ($k_{(T)}$) für jede Versuchsreihe je eine äquivalente Verweilzeit ermittelt worden, in welcher die entsprechenden

Farbveränderungen erreicht würden (Tab. 6.17). Die äquivalenten Verweilzeiten betrugen 6 s, 14,4 s und 42 s. Hierbei handelt es sich um die Zeiten, die bei einer „traditionellen" thermischen Behandlung (also ohne Hochdruckgas und statischen Mischer) gemäß Abschnitt 4.6.1 unter Atmosphärendruck zu einer äquivalenten Bräunung führen würden.

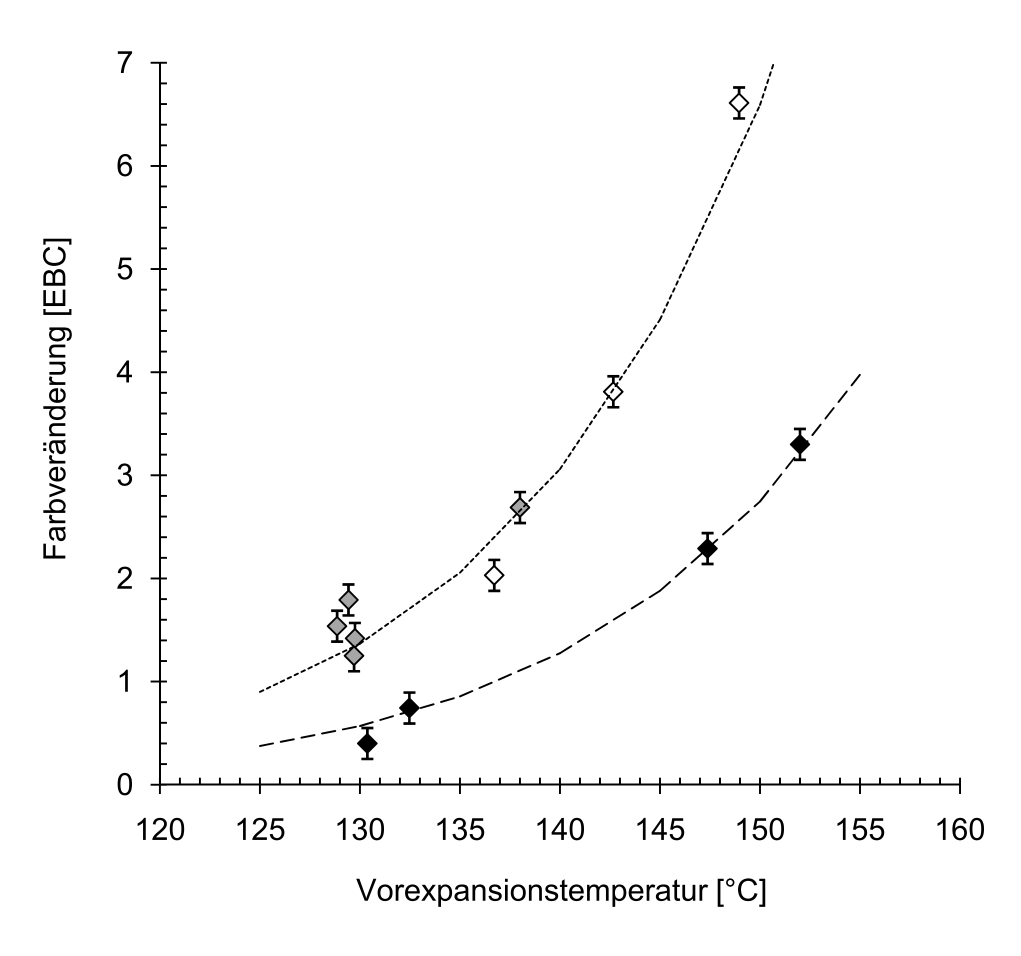


Abb. 6.58: Farbveränderung in Abhängigkeit der PGSS-Sprühparameter (Versuchsreihen I - III)

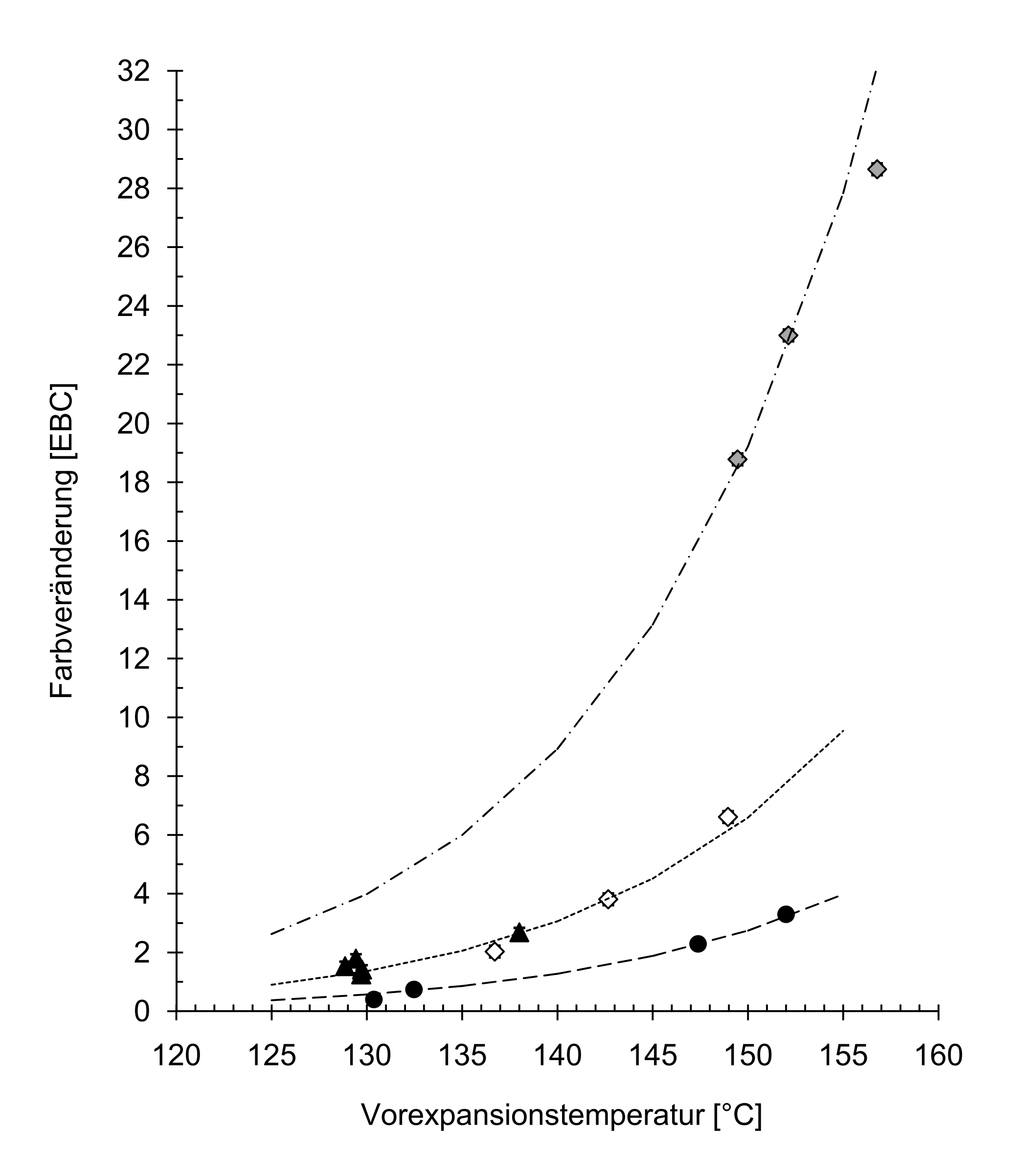


Abb. 6.59: Farbveränderung in Abhängigkeit der PGSS-Sprühparameter (Versuchsreihen I - IV)

Tab. 6.17: Reaktionsgeschwindigkeiten für die Berechnung der äquivalenten Verweilzeit in der Mischstrecke

T [°C]	$k_{(T)}$ [EBC/min]	äqu. VWZ t[min]	ΔF[EBC]	äqu. VWZ t[min]	ΔF[EBC]	äqu. VWZ t[min]	ΔF[EBC]
125	3,749	0,1	0,4	0,24	0,9	0,7	2,6
130	5,695	0,1	0,6	0,24	1,4	0,7	4,0
135	8,561	0,1	0,9	0,24	2,1	0,7	6,0
140	12,745	0,1	1,3	0,24	3,1	0,7	8,9
145	18,792	0,1	1,9	0,24	4,5	0,7	13,2
150	27,456	0,1	2,7	0,24	6,6	0,7	19,2
155	39,761	0,1	4,0	0,24	9,5	0,7	27,8
160	57,091	0,1	5,7	0,24	13,7	0,7	40,0

Zum Vergleich wird in Tab. 6.18 auch die maximalen Verweilzeiten des Malzextraktes (Gl. 13), wie sie ohne Gaszumischung gelten würden, angegeben.

Tab. 6.18: Berechnete äquivalente und maximale Verweilzeiten

Reihe	Zahl ME	SGM	Versuch Nr.	ΔF[EBC]	Äqu. VWZ t[s]	max. VWZ t[s]	max. VWZ / äqu. VWZ
I	10	12	40	0,4	6	3,6	0,6
			42	2,3		3,9	
			47	0,7		4,1	
			71	3,3		3,8	
II	0	12	27	2,7	14,4	5,4	0,5
			43	1,4		6,5	
			44	1,5		7,0	
			45	1,8		7,4	
			46	1,3		9,5	
III	10	15	19	2,0	14,4	3,4	0,3
			20	3,8		5,6	
			21	6,6		5,9	
IV	0	24	8	28,7	42	12,1	0,2
			9	18,8		11,6	
			15	23,0		5,8	

Dabei sind die berechneten Werte der äquivalenten Verweilzeiten für je eine Versuchsbedingung (pv, SGM, Zahl ME) konstant. Für die Berechnungen wurde eine Reaktion 0-ter Ordnung angenommen. Damit wird eine gute Wiedergabe der Versuchsreihen durch je eine äquivalente Verweilzeit erzielt. Die Annahme 0-ter Ordnung steht in Widerspruch zu den Ergebnissen von Okazaki (2001), der für Temperaturen über 105°C eine höhere Reaktionsordnung postuliert.

Eine EBC von 29 wird im statischen Versuch nach Abschnitt. 6.2.1 bei Normaldruck erst nach 42 Sekunden erreicht, während bei der Hochdruckbehandlung im Strömungsrohr (V8) unter CO_2 eine maximale Verweilzeit von 12,1 s (Gl. 13) ausreichend ist. Beide Werte sind extrem verschieden. Tab. 6.18 zeigt, dass bei allen Versuchen die theoretische maximale VWZ (Spalte 7) geringer ist als die äquivalente VWZ in statischen Versuchen (Spalte 6). Hierfür ist ein wesentlicher Grund, dass die Versuchsdurchführung bei der PGSS-Trocknung nicht isotherm ist und die vor der Düse gemessenen Temperaturen jeweils nur lokale Werte sind.

Heißes Gas (z.B. 180°C) trifft vor dem statischen Mischer mit relativ kaltem Malzextrakt (z.B. 60°C) zusammen. In direktem Wärmeübergang wird der Malzextrakt aufgeheizt und das Gas kühlt sich ab. Das Gemisch durchströmt ein Rohr, das gegebenfalls statische Mischelemente enthält. Das Rohr ist elektrisch beheizt. Die Solltemperatur der Heizung wird auf den Temperaturwert vor der Düse eingestellt. Der Malzextrakt kann örtlich oder zeitweilig in Kontakt mit dem heißeren CO_2 Temperaturen weit oberhalb der gemessen annehmen. Die Kurven für die Abhängigkeit der Bräunung von der Temperatur sind stark gekrümmt ($d^2\Delta EBC / dT^2 > 0$), sodass eine Variation der Temperatur um einen Mittelwert stets eine wesentlich größere Bräunung liefert als bei konstanter mittlerer Temperatur. Hierzu kommt, dass bei höheren Temperaturen weitere Reaktionen (Karamellisierung) auftreten können, sodass die Annahme einer Maillard-Reaktion alleine dann zu geringen Bräunungswerten führt.

Ein Vergleich der Bräunung bei der PGSS-Trocknung mit den Messungen, die in Abschnitt 6.2.1 unter kontrollierten Temperaturbedingungen durchgeführt wurden, ist demnach nur bedingt möglich. Die Hochdruckverfahrensweise ermöglicht eine sehr präzise und gut einstellbare Kurzzeittemperaturbehandlung des Malzextraktes, die so mit der klassischen Sprühtrocknung nicht realisierbar ist.

Das Verhältnis (Tab. 6.18, Spalte 8) von äquivalenter VWZ zu maximaler VWZ (Gl. 13) nimmt mit der zugegebenen SGM zu. Die in der Abb. 6.58 dargestellten Ergebnissen zeigen, dass höhere SGM (Vergleich Reihe I und III) sowie die Abwesenheit von Mischelementen (Vergleich Reihe I und II) zu stärkerer Bräunung führen. Die Entfernung von Mischelementen oder eine Erhöhung der SGM von 12 auf 15 führt zu einer Verlängerung der äquivalenten Verweilzeit von 6 s auf 14,4 s.

Bei der Versuchsreihe IV lag der Vorexpansionsdruck bei 150 bar und die spezifische Gasmenge bei 24. Bei dieser hohen spezifischen Gasmenge spielt die Anwesenheit oder Abwesenheit von Mischelementen sowie die VWZ keine große Rolle mehr. Die Bräunung wird hauptsächlich durch die Temperatur und die SGM bestimmt (Vergleich Reihe II und IV).

Die Ergebnisse im Abschnitt 6.2.2 zeigen, dass bei höherem Druck die Farbveränderungen von 8 bis 11 % niedriger als bei Umgebungsdruck ausfallen. Nach den Ergebnissen im Abschnitt 6.4.4 sinken die Farbveränderungen um 17 % bei Druckerhöhungen von 40 bar. Das heißt, dass der Bräunungsgrad der Reihe IV beim Vorexpansionsdruck von 150 bar etwas geringer als die Bräunung bei 100 bar ist.

Der Bräunungsgrad von Malzextrakt ist mit den PGSS-Verfahrensparametern gut steuerbar. Farbveränderungen von 0 bis 29 EBC Einheiten wurden bei Verwendung von verschiedenen Parametern erreicht. Der Einfluss der SGM und der Mischelemente auf die Bräunung kann durch die Strömungsform erklärt werden. Wie die Strömungsstrukturen in der Mischstrecke aussehen, ist nicht bekannt, aber es ist zu vermuten, dass bei Betrieb ohne Mischelemente eine Filmströmung an der Wand der Mischstrecke des viskosen Malzextraktes auftritt.

Sovani (2001) hat die möglichen Strömungsformen bei einer Zweiphasenströmung bei brausender Zerstäubung (effervescent atomization) in Abhängigkeit von der spezifischen Gasmenge schematisch dargestellt (Abb. 6.60). Nach den Phasengleichgewichtsuntersuchungen ist bekannt, dass das Strömungsregime in der Mischstrecke bei dem PGSS-Verfahren auch zweiphasig ist. Es ist anzunehmen, dass sich bei Abwesenheit von Mischelementen ähnliche Strömungen ergeben wie es Sovani (2001) gezeigt hat. Eine stärkere Bräunung wird offenbar erreicht werden, wenn eine Ringströmung entsteht.

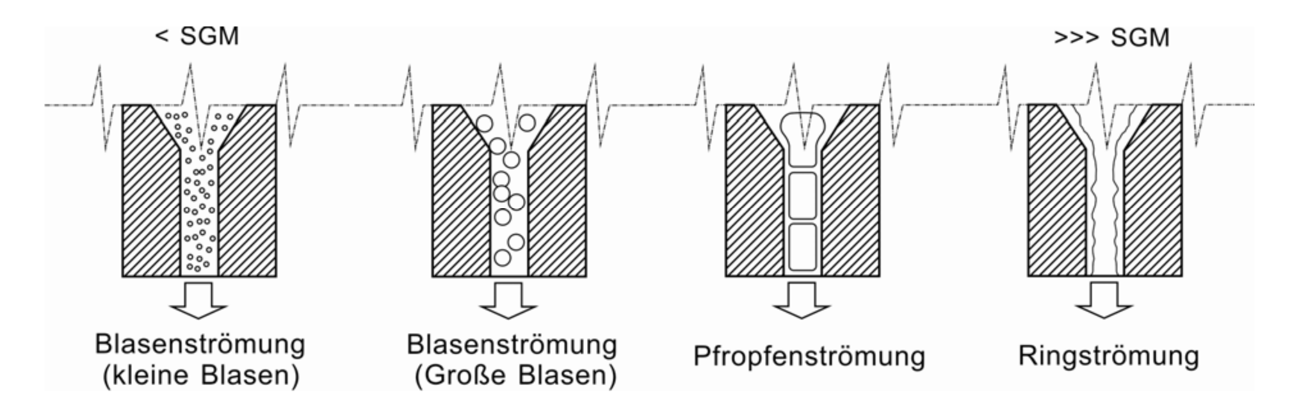


Abb. 6.60: Mögliches Strömungsformen (Sovani, 2001)

Mit dem Einsatz von Mischelementen wird die Vermischung von Malzextrakt und Kohlendioxid effektiver, die mittlere Temperatur wird schneller erreicht und die Bräunung wird weniger stark. Der Einfluss der SGM auf den Bräunungsgrad kann vermutlich auf die zugeführte Energiemenge zurückgefüht werden, da eine höhere Menge an CO_2 eine schnellere Erwärmung des Malzextraktes im Mischer auf die Vorexpansionstemperatur ermöglicht. Der Malzextrakt wird eine längere Verweilzeit bei dieser Temperatur verweilen, dadurch wird die Bräunung stärker. Eine Beteiligung des CO_2 an der Maillard-Reaktion ist vermutlich ausgeschlossen. Eine

leichte pH-Absenkung durch CO_2-Einlösung in Malzextrakt, welche die Maillard-Reaktion langsamer macht, ist nicht von der SGM abhängig sondern von der Temperatur- und Druckbedingungen.

6.4.11 Bräunung während der Pulverisierung und Qualität des Produktpulvers

Nachdem nun bekannt ist, wie man den Bräunungsgrad des Pulvers anhand des PGSS-Trocknungsverfahren einstellen kann, wird in diesem Abschnitt analysiert, welchen Einfluss die thermische Behandlung auf die Qualität des Malzextraktes hat. Hierbei werden die Einflüsse der thermischen Beanspruchung auf das Zuckerspektrum, die Menge an Aromastoffen, die antioxidative Aktivität und den pH-Wert analysiert.

Unterschiedlich thermisch behandelte PGSS-Malzextraktpulver (V5/V8/V11) wurden ausgewählt und deren Zuckerspektrum und Menge an Aromastoffen bestimmt. Der Einfluss der thermischen Behandlung auf das Zuckerspektrum beim Sprühprozess ist in der Abb. 6.61 dargestellt. Der Gehalt an Zucker in drei PGSS-Versuchen und im ursprünglichen Malzextrakt wird in der Abb. 6.61 verglichen. Der Gehalt an vergärbaren Zuckern ist umso niedriger, je höher die thermische Beanspruchung (Farbe) des Materials ist. Die Ergebnisse zeigen, dass sich bei der thermischen Behandlung Maltotriose in Maltose und Glucose und Saccharose in Glucose und Fructose spalten. Die gebildeten reduzierenden Zucker (Fructose und Glucose) können mit Aminosäuren in der Maillard-Reaktion reagieren. Bei steigender thermischer Belastung laufen die oben erwähnten Reaktionen vermehrt ab und der Anteil an verfügbarem Zucker sinkt. Bei einer sehr starken thermischen Behandlung (V8) ist die Menge an vergärbarem Zucker um 16 % gesunken. Das bedeutet, dass diese Malzextraktpulver für eine Vergärung in Bier einen geringeren Alkoholgehalt liefern. In diesem Zusammenhang ist auch zu beachten, dass bei der Maillard-Reaktion essentielle Aminosäuren, die im Malzextrakt vorhanden sind (Tab. 9.11 im Anhang), mit den reduzierenden Zuckermolekülen reagieren und dadurch ihre biologische Verfügbarkeit verlieren.

Die Abb. 6.62 vergleicht die drei Pulver (V5/V11/V8) im Bezug auf die Menge an Aromastoffen und den Farbwert. Die Ergebnisse der Aromaanalyse sind gut korrelierbar (lineare Beziehung) mit den Ergebnissen der Farbbestimmung, da eine Maillard-Reaktion eine dunklere Farbe und einen erhöhten Anteil an Strecker-aldehyden und 2-Furfural zur Folge hat.

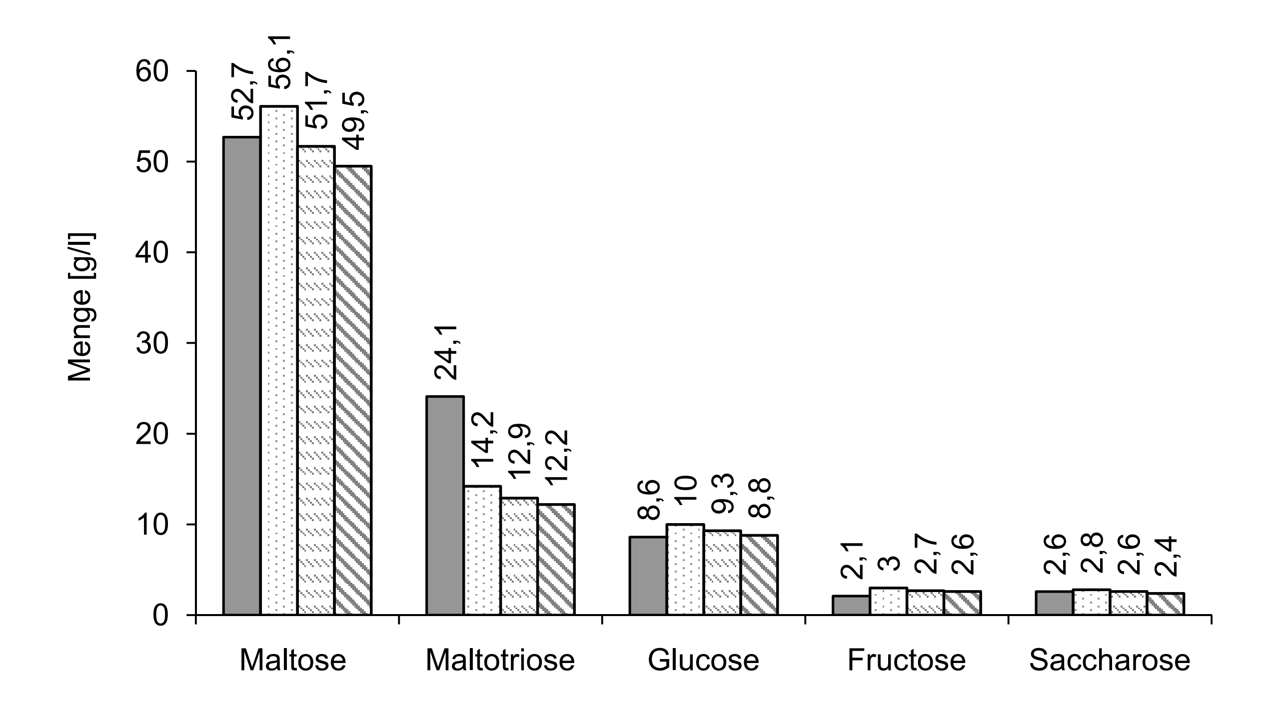


Abb. 6.61: Zuckerspektrum von PGSS-Malzextraktpulvern und von flüssigem Malzextrakt

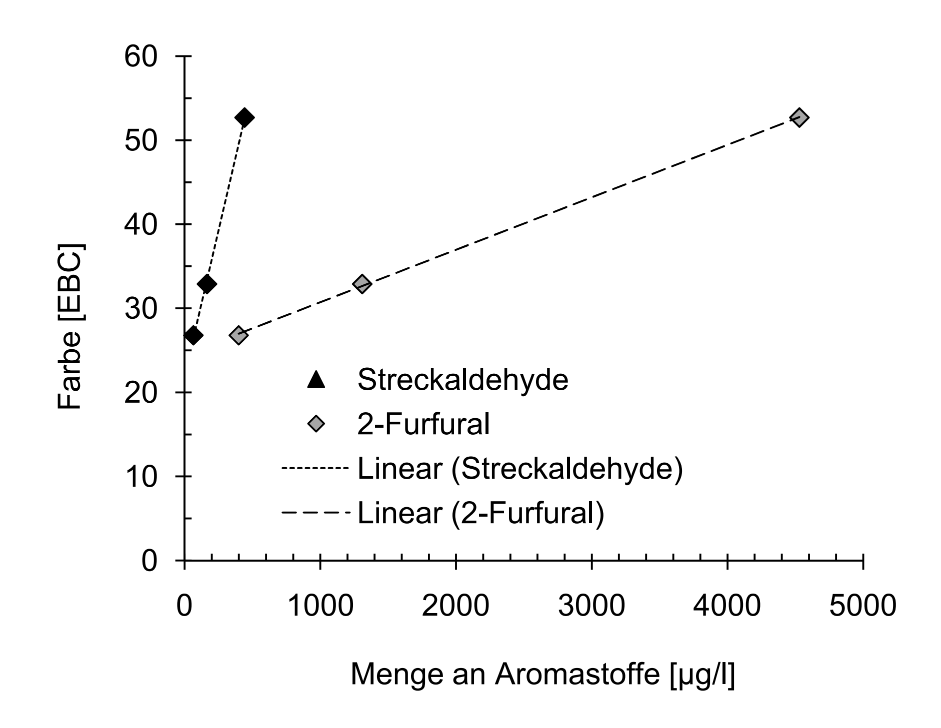


Abb. 6.62: Beziehung zwischen Farbe und den gebildeten Aromastoffen bei der thermischen Veränderung

Die thermische Beanspruchung beeinflusst den pH-Wert kaum. Die gemessenen pH-Werte für die drei Proben sowie für den flüssigen Malzextrakt liegen im Bereich von 5,1 und 5,4.

Unterschiedlich thermisch behandelte PGSS-Pulver wurden ausgewählt und deren antioxidative Aktivität überprüft. Die Abb. 6.63 stellt den Einfluss der thermischen Behandlung auf das antiradikale Potential (ARP%) dar.

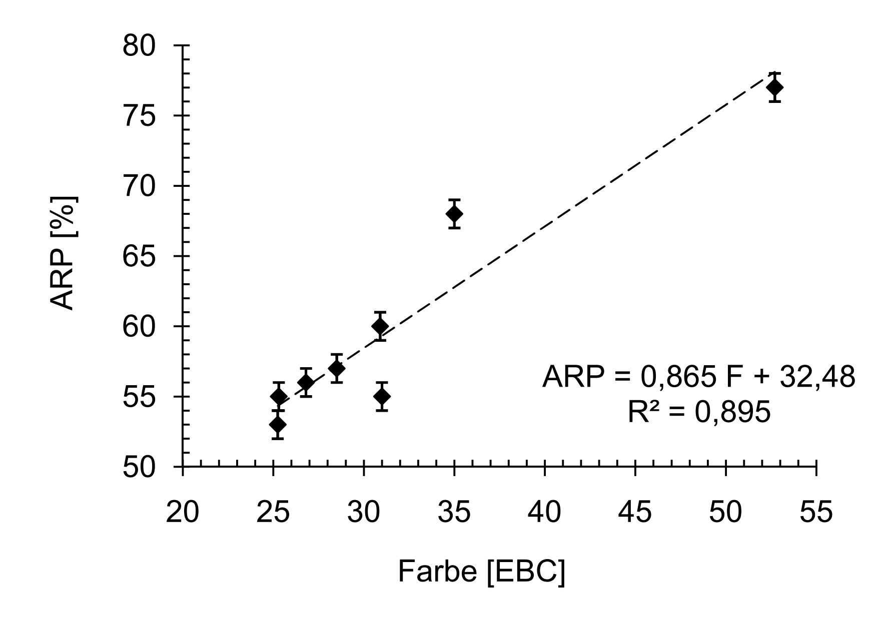


Abb. 6.63: Antioxidative Aktivität in Abhängigkeit der Farbe bzw. der thermischen Behandlung.

Je höher der Farbwert (die thermische Beanspruchung) des Pulvers ist, desto höher ist das antiradikale Potential (ARP %). Das bedeutet, dass die gebildeten Substanzen nach der Maillard-Reaktion eine antioxidative Kapazität aufweisen. Dieses Verhalten stimmt mit der in der Literatur angegebenen Analyse überein. Die antioxidative Aktivität von Maillardreaktionsprodukten (MRP) wurde zuerst bei sprühgetrocknetem Milchpulver aus der Erhöhung der Oxidationsstabilität beobachtet (Findley, 1946). Yamaguchi (1981) hat aus dem MRP von Xylose und Glycin eine antioxidative Fraktion mit Molekulargewichten um 5000 Da isoliert, und Kawashima (1977) hat im Reaktionssystem von weiteren niedermolekularen Zuckern mit Aminosäuren eine starke antioxidative Aktivität festgestellt. Außerdem hat Lee (1998) die Bildung von Melanoidinen mit antioxidativer und mutagener Aktivität in Sojabohnen und hydrolysierter Stärke optimiert. Die Beziehung zwischen antioxidative Aktivität und Farbe oder Menge an MRP (Reduktonen, Prämelanoidinen, Melanoidinen, usw.) im pulverisierten Malzextrakt ist linear (R^2= 90 %).

6.4.12 Zusammenfassung der PGSS-Trocknungsergebnisse

Tab. 6.19 zeigt den Überblick über die Pulvereigenschaften der nach dem PGSS-Verfahren hergestellten Malzextraktpulver. Die Abb. 6.64 stellt ein repräsentatives Foto der PGSS-Pulver dar.

Tab. 6.19: Eigenschaften der hergestellten PGSS-Pulver

Pulvereigenschaften	Max	Min
Restfeuchtegehalt [Gew.-%] ± 0,05	5,9	3,1
Farbveränderung [EBC] ± 0,4	28,7	0
Eiweißgehalt [Gew.-%] ± 0,2	6,3	5,5
pH ± 0,1	5,4	5
Glasübergangstemperatur [°C] ± 0,5	55,9	30
Fließfähigkeit [-] ± 0,2	2,6 (sehr kohäsiv)	1,4 (kohäsiv)
Schüttdichte [kg/m^3] ± 5	267	70
Rütteldichte [kg/m^3] ± 10	403	176
Partikelgröße $d_{50,3}$ [µm] ± 1	314	11
Partikelgröße-Verteilungsbreite "span" [-]	22,7	2,4
Kompaktierungsverhalten,1 Woche	bleibende K.	keine K.
Feuchteaufnahmekapazität [g H_2O/100g TS] ± 0,5	10,5	8

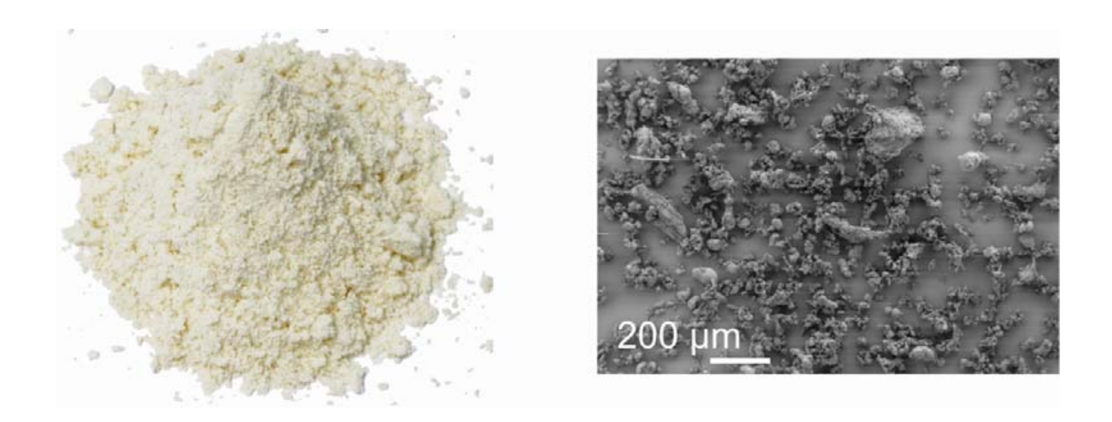


Abb. 6.64: Foto eines PGSS-Pulvers (V16)

Die Abb. 6.65 gibt einen Überblick der Fließfähigkeit der PGSS Pulver. Sie sind durch stark kohäsive Kräfte charakterisiert. Auch geänderte Sprühversuchs-parameter bewirken kaum eine Änderung dieser Eigenschaft. Das PGSS-Pulver des V54 (p_V: 92 bar, T_V: 145, SGM 18, 10 ME, Malzextraktlösung 70 % TS) weist aufgrund seiner größeren Partikel eine bessere Fließfähigkeit auf.

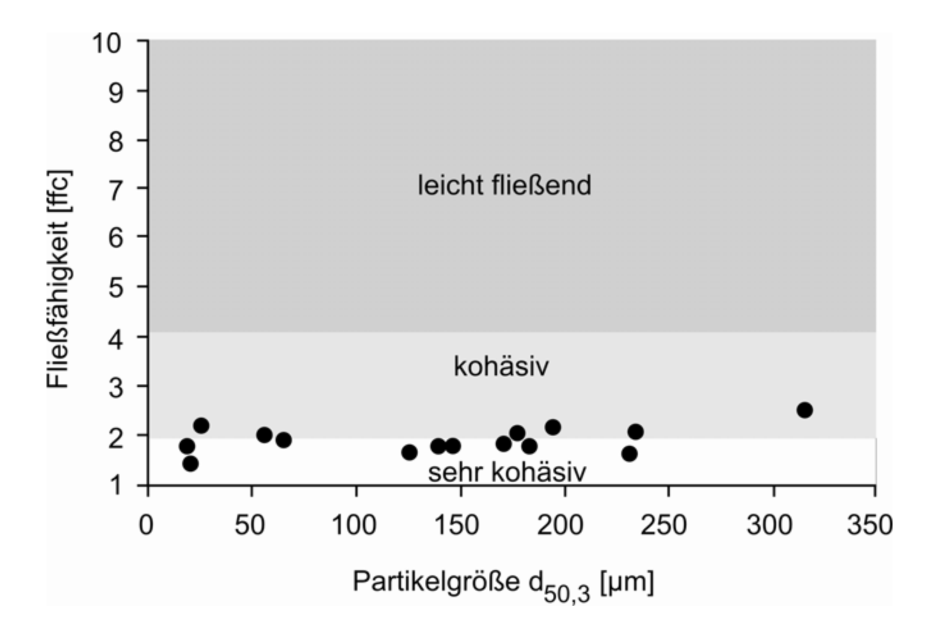


Abb. 6.65: Fließfähigkeit der PGSS-Malzextraktpulver

Das Kompaktierungsverhalten ist vom Restfeuchtegehalt abhängig. Pulver, die 3,3 Gew.-% oder eine geringere Restfeuchte aufweisen, zeigen keine Kompaktierung. Pulver die mehr als 3,7 Gew.-% Restfeuchte besitzen, zeigen eine bleibende Kompaktierung. Pulver mit einem Feuchtegehalt zwischen 3,3 und 3,7 Gew.-% werden als gering kompakt beurteilt (Abb. 6.66). Ausgenommen von dieser Aussage sind die extrem porösen Pulver, die aus einer Malzextraktlösung mit 65 Gew.-% TS hergestellt wurden (V32, p_V: 94 bar, T_V: 137, SGM 19, 10 ME). Die hohe Porosität dieser Proben beeinflusst das Kompaktierungsverhalten negativ.

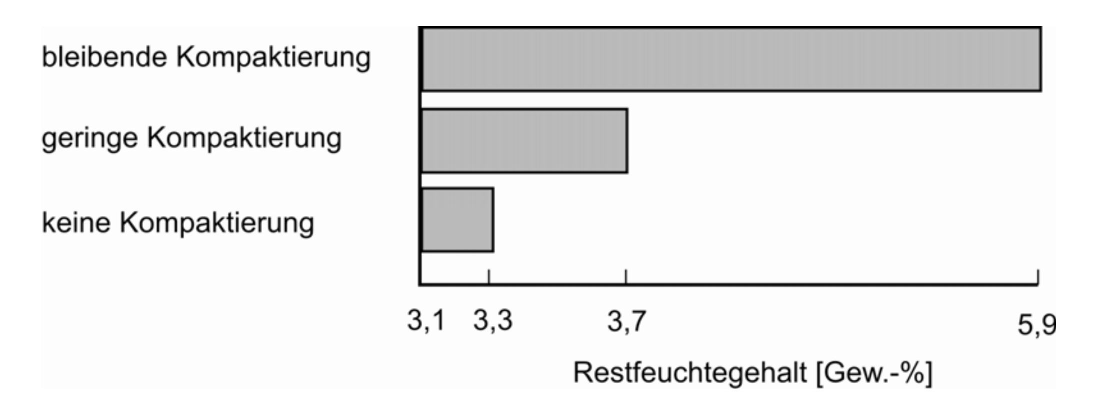


Abb. 6.66: Kompaktierungsneigung in Abhängigkeit des Restfeuchtegehaltes der PGSS Pulver

Abb. 6.67 gibt einen Überblick der Feuchteaufnahmegeschwindigkeit von verschiedenen PGSS Pulvern.

Gutsfeuchte y [g H_2O/100 g TS]

Zeit t[h]

----y = 4,6+2,8*(1- e^(-0,15*t))+2,8*(1- e^(-0,8*t))

…..y = 4,6+2,8*(1- e^(-0,1*t))+0,8*(1- e^(-0,8*t))

PGSS_V51, PGSS_V46, PGSS_V48, PGSS_V50, PGSS_V47, PGSS_V52, PGSS_V53, PGSS_V54, PGSS_V57, PGSS_V5, PGSS_V8, PGSS_V11, PGSS_V23, PGSS_V24, PGSS_V29, PGSS_V32

Abb. 6.67: Feuchtaufnahme verschiedener PGSS Pulver in Luft bei 30°C, 45% r.F.

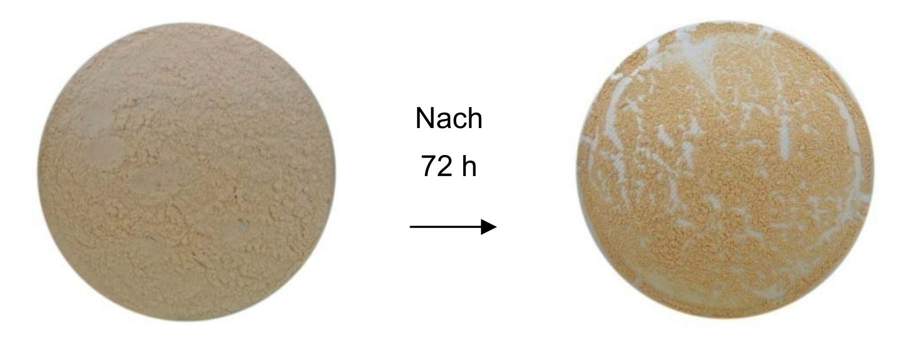


Abb. 6.68: PGSS Pulver vor und nach der Feuchteaufnahme

Alle Pulver haben das Gleichgewicht (bei 45 % r.F. bei 30°C) nach 24 Stunden erreicht. Der Restfeuchtegehalt liegt zwischen 8 und 10,5 ± 0,5 g Wasser / 100 g TS. Die größeren und vermutlich agglomerierten Partikel, z.B. aus den Versuchen V52 (106 µm) und V24 (145 µm), nehmen schneller und mehr Wasser auf als die kleineren, z.B. aus den Versuchen V5 (18 µm) und V45 (27 µm). Das stimmt mit den

Ergebnissen aus der Sprühtrocknung überein. Die Abb. 6.68 zeigt die Bilder von einem PGSS Pulver vor und nach der Feuchteaufnahme.

Die Malzextraktpulvereigenschaften wie Restfeuchtegehalt, Bräunungsgrad, Partikelmorphologie und Partikelgrößenverteilung können bei der Einstellung der PGSS-Trocknungsparameter beliebig variiert werden. Mittels des PGSS-Trocknungsverfahrens wurden trockene Malzextraktpulver mit Restfeuchte zwischen 3,1 und 5,9 Gew.-% erhalten. Der Bräunungsgrad wurden im Bereich von 0 und 29 EBC-Werte verändert. Die Partikelmorphologie der durch PGSS getrockneten Partikel wird durch ihre Porosität charakterisiert. Es wurden runde, kartoffelartige und faserartige Partikel mit verschiedenen Graden an Porosität erzeugt. Die erzeugten Partikel weisen eine niedrige Schüttdichte zwischen 70 und 270 kg/m^3 auf. Die Rütteldichte schwankt zwischen 176 und 403 kg/m^3. Das antiradikale Potential (ARP) steigt mit erhöhter thermischer Beanspruchung aufgrund der durch die Maillard-Reaktion gebildeten Komponenten und deren antioxidativer Wirkung. Eine Absenkung des Eiweißgehalts bei den stark thermisch behandelten Proben wurde nicht nachgewiesen, da die Maillard-Produkte stickstoffhaltig sind.

Um den Restfeuchtegehalt so gering wie möglich und die Dichte so groß wie möglich zu erreichen, sollen die Sprühparameter so ausgewählt werden, dass der Vorexpansionsdruck sowie die SGM während des Prozesses nicht allzu hoch sind ($p_v \leq 100$ und SGM ≤ 18). Eine Verdünnung des Malzextraktes hilft, die viskose Substanz leichter zu fördern. Die Verdünnung des Extraktes über 30 Gew.-% Wassergehalt, hat die Bildung von extrem porösen Partikeln zur Folge. Statische Mischer werden eingesetzt, um das Kohlendioxid gut zu verteilen und einzulösen, sowie um runde, massive Partikel mit möglichst enger Partikelgrößenverteilung zu erzeugen. Von den durchgeführten Versuchen weisen die Partikel im Versuch V54 (p_v: 92 bar, T_v: 145, SGM 18, 10 ME, Malzextraktlösung 70 % TS) runde und kaum poröse Partikel auf. Sie weisen keine Kompaktierungsneigung und eine gegenüber allen anderen PGSS-Pulvern bessere Fließfähigkeit auf.

Die normierte Breite „span“ der Partikelgrößenverteilung der PGSS-getrockneten Malzextraktpulver schwankt im Bereich zwischen 2,4 und 22,7 (Abb. 9.4 im Anhang). Das heißt, dass mittels der PGSS-Trocknungsverfahren wahlweise enge und breite Verteilungen erzeugt werden können. Die breiteste Partikelgrößenverteilung zeigt der Versuch V46 (p_v: 105 bar, T_v: 130, SGM 12, 0 ME, Malzextrakt 75 % TS). Die engste Partikelgrößenverteilung wird bei dem Versuch V67 (p_v: 100 bar, T_v: 141°C, SGM 9, 10 ME, Malzextrakt 75 % TS) erreicht. Bei diesem Versuch wurde im Gegensatz zum Versuch V46 mit 10 Mischelementen und einer niedrigeren spezifischen Gasmenge gearbeitet.

Die gemessenen $d_{10,3}$, $d_{50,3}$ und $d_{90,3}$-Werte der PGSS-getrockneten Malzpulver sind aus der Abb. 9.5 im Anhang zu entnehmen. Die $d_{10,3}$-Werte liegen zwischen 2 und 16 µm. Die Medianwerte $d_{50,3}$ schwanken in einem Bereich zwischen 10 und 314 µm. Der Grobkornbereich, der durch den $d_{90,3}$-Wert gekennzeichnet wird, erreicht zwischen 241 und 968 µm. Die Abb. 9.6 im Anhang gibt einen Überblick der erhaltenen Schütt-und Rütteldichten der Malzextraktpulver. Die niedrigste Schüttdichte lag bei 70 kg/m^3 im Versuch V22 (p_v: 170 bar, T_v: 136, SGM 18, 10 ME, Malzextrakt 75 Gew.-%TS), bei dem einen höheren Vorexpansionsdruck und eine höhere spezifische Gasmenge verwendet wurden. Die höchsten Schüttdichten lagen bei 267 kg/m^3 und 254 kg/m^3 für die Pulver aus den Versuchen V47 (p_v: 99 bar, T_v: 133, SGM 11, 10 ME, Malzextraktlösung 75 % TS) und V54 (p_v: 92 bar, T_v: 145, SGM 18, 10 ME, Malzextraktlösung 70 % TS) vor.

6.5 Sorption- und Desorption

Die Lagerungsstabilität der hergestellten Malzextraktpulver wurde u.a. mit Hilfe der Sorptionsisothermen untersucht. Die Kenntnis ihres hygroskopischen Verhaltens unter verschiedenen Luftfeuchtebedingungen bei Raumtemperatur soll helfen, geeignete Lagerungsbedingungen zu ermitteln. Die Bestimmung der Sorptions- und Desorptionsisothermen bei Sprühturmbedingungen (ca. 65°C) dient dazu, das Verhalten des gebildeten Pulvers beim Trocknungsprozess zu beurteilen. Es wurden die Einflüsse des Herstellungsverfahrens bzw. der Partikelmorphologie sowie der Temperatur auf das Sorptionsverhalten des Malzextraktes analysiert.

Die Sorptionsisothermen von zwei ausgewählten Malzextraktpulvern, PGSS V42 (p_v: 104 bar, T_v: 147, SGM 12, 10 ME, Malzextrakt 75 % TS) und ST V8 ($T_{eintritt}$:120°C; $T_{austritt}$.75°C; 3,33 Nm^3h^{-1}/kg, Malzextraktlösung 60 % TS) und von drei reinen Zuckern, die typische Bestandteile des Malzextraktes sind, wurden bei einer Raumtemperatur von 25°C ± 1°C und Umgebungsdruck vermessen. Jeder angegebene Messwert einer Isotherme ist der durchschnittliche Wert von mindestens zwei Messungen. In Abb. 6.69 und Abb. 6.70 ist die sorptiv gebundene Feuchte in der Trockensubstanz in Abhängigkeit vom A_w-Wert bzw. von der relativen Luftfeuchte dargestellt. Beide Malzextraktpulver weisen eine Sorptionsisotherme zwischen Typ 2 oder sigmoidal und Typ 4 nach der BET Klassifizierung auf (s. Abschnitt 4.4). Diese zwei Arten von Isothermen treten häufig in Nahrungsmitteln auf. Die Isotherme Typ 2 ist für lösliche Produkte wie Zucker typisch. Die Sorptionsisothermen von Malzextraktpulvern bei 25°C lassen sich nach GAB (Guggenheim-Anderson-de Boer) modellieren (Gl. 15). Dieses Modell ist aus dem BET- und dem Langmuir Modell entstanden und beschreibt das Sorptions- und Desorptionsverhalten von vielen Lebensmitteln. Das GAB Modell zeigt einen guten Korrelation zwischen A_w-Werten von 0,1 bis 0,9 (Santanu, 2006).

$$\frac{A_w}{X_e} = \frac{1}{X_m \cdot c_3 \cdot c_4} + \frac{\left[1 - \frac{2}{c_3}\right]}{X_m} A_w + \frac{c_4}{X_m}\left[\frac{1}{c_3} - 1\right] A_w^2 \qquad \text{Gl. 15}$$

A_w : Wasseraktivität
X_e : Feuchtegehalt bezogen auf TS
X_m : Monoschicht Feuchtegehalt bezogen auf TS
c_3 : Konstante abhängig von Monoschicht-Sorptionswärme
c_4 : Konstante abhängig von Mehrfachschicht-Sorptionswärme

Für Malzextraktpulver aus Sprühtrocknung:

X_m = 6,18 g H_2O / 100g TS; c_3 = 5,154; c_4 = -0,253

Für Malzextraktpulver aus PGSS

X_m = 6,35 g H_2O / 100g TS; c_3 = 6,062; c_4 = -0,217

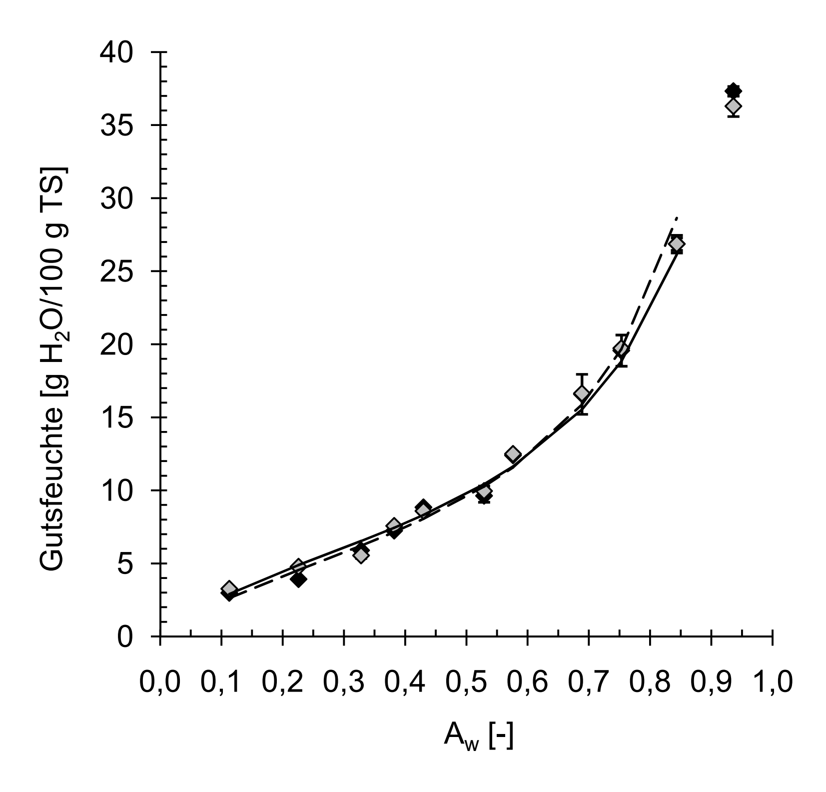


Abb. 6.69: Malzextraktpulver-Sorptionsisothermen bei 25°C

Die aufgetragenen Werte der Gutsfeuchte über der Wasseraktivität liegen für Sprühtrocknung und PGSS nahezu auf einer gemeinsamen Kurve, die getrennte Ermittlung von Ausgleichsfunktionen nach GAB liefert für die PGSS ca. 3% höhere Monoschicht-Adsorption als für die Sprühtrocknung.

Die kristallin trocknenden Stoffe wie Glucose und Maltose zeigen eine schwache Hygroskopizität. Fructose weist eine schwache Hygroskopizität bis zu 55 % relativer Luftfeuchte auf. Bei höheren Luftfeuchten wandelt sie sich allerdings in flüssige Form um und weist eine hohe Hygroskopizität auf (Abb. 6.70).

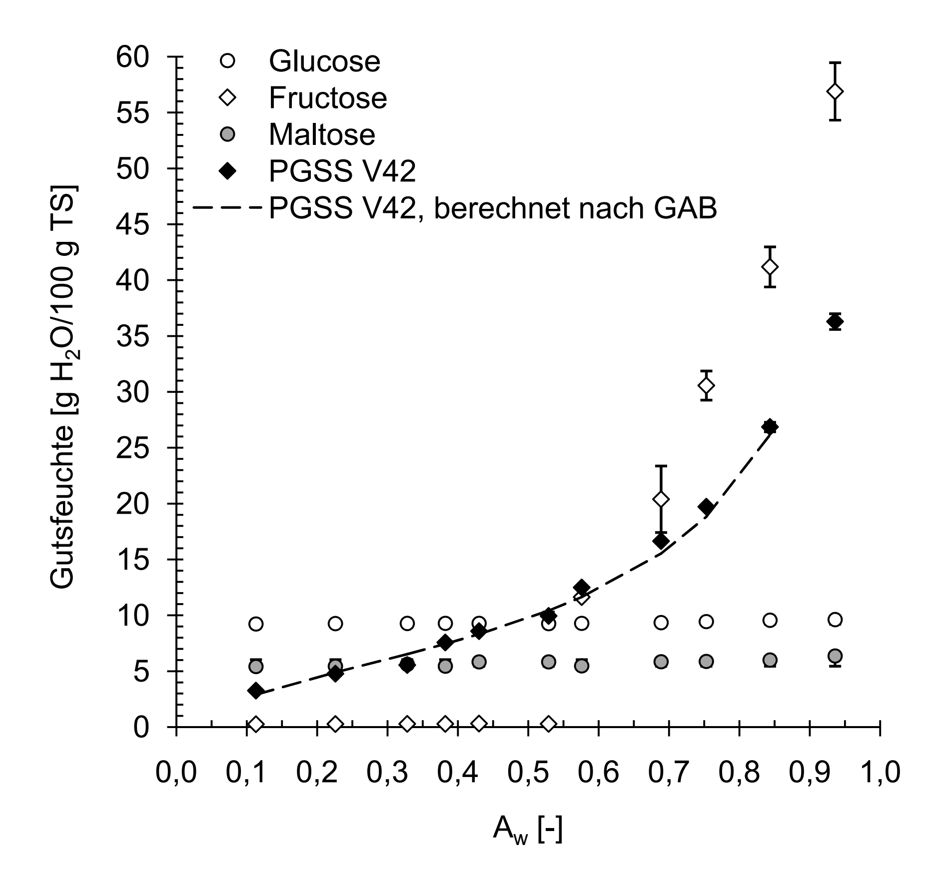
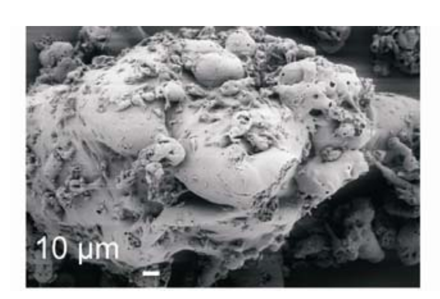


Abb. 6.70: Sorptionsisothermen bei 25°C von PGSS-Malzextraktpulver, Fructose, Glucose und Maltose

Wenn man die Verläufe der Sorptionsisothermen vergleicht, ist zu sehen, dass der Verlauf der Malzextraktisothermen im Mittelbereich der Zuckerisothermen liegt. Ein deutlicher Einfluss der Bestandteile spiegelt sich in der erhaltenen Malzextrakt-isotherme wider. Die reinen Zucker lagen vor der Messung in kristalliner Form vor, während der Malzextrakt als „unreiner“ Zucker in amorphem Zustand vorlag. Als unreine Zucker werden anomerische Zuckerformen bezeichnet, dazu gehören auch Zuckerarten, die Oligosaccharide in kleiner Menge enthalten. Da amorphe Produkte stärker hygroskopisch sind als kristalline Produkte (Audu, 1978), ist Malzextrakt stärker hygroskopisch als reine Zucker. Fennema (1993) erwähnt, dass „unreine“ Zucker oder Zucker in Form von Sirup mehr und schneller Wasser absorbieren als reine Zucker. Die Unreinheiten stören die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Zuckermolekülen, sodass OH-Gruppen in größeren Maß für Wasser-stoffbrückenbildung mit Wassermolekülen verfügbar sind.

Die Isothermen der zwei, nach unterschiedlichen Trocknungsverfahren hergestellten Malzextraktpulver, zeigen ein sehr ähnliches Sorptionsverhalten (Abb. 6.69). Allerdings unterscheiden sie sich leicht bei niedrigeren relativen Luftfeuchten (10 bis 40%). Beispielsweise erreicht das sprühgetrocknete Pulver 2,99 g H_2O pro 100 g TS bei 11 % r.F, während das PGSS-Pulver einen Wert von 3,27 g H_2O pro 100 g TS aufweist. Dieser Unterschied in der Aufnahmekapazität bei A_w-Werten von

0,11 und 0,23 ist statistisch signifikant (p > 0,05). Diese Unterschiede können auf unterschiedliche Partikelmorphologien zurückgeführt werden. Die ungleichen physikalischen Strukturen, wie Oberfläche und molekulare Anordnungen, sind das Resultat der verschiedenen Trocknungsmethoden (Abb. 6.71).



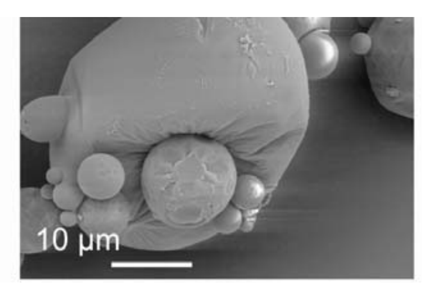


Abb. 6.71: REM Aufnahmen eines mit dem PGSS-Verfahren hergestellten Pulvers (links) und eines durch Sprühtrocknung hergestellten Pulvers (rechts)

Zusätzlich wurde die Sorptionskinetik beider Pulver bei 30°C und 45 % r.F. ermittelt. Das PGSS-Pulver erreichte nach drei Stunden das Gleichgewicht, während das sprühgetrocknete Pulver mindestens vierundzwanzig Stunden dafür gebraucht hat (Abb. 6.72).

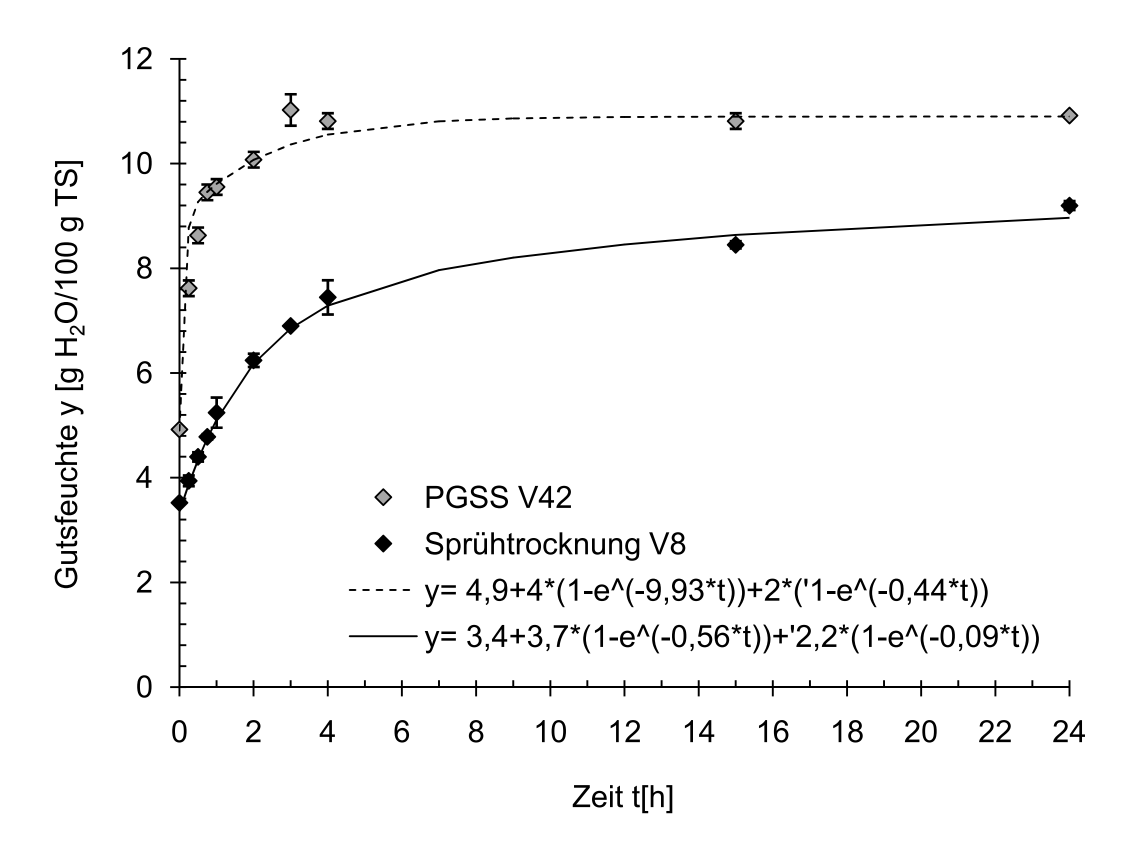


Abb. 6.72: Sorptionskinetik von Malzextraktpulvern in Luft bei 30°C, 45% r.F.

Das PGSS getrocknete Pulver weist zahlreiche Poren auf, die zu einer größeren Oberfläche führen auf der sich mehr Wasser mittels Wasserstoffbrücken an die Hydroxylgruppen der Kohlenhydrate binden kann. Im Gegensatz dazu hat das

sprühgetrocknete Pulver eine glatte Oberfläche. Die schnelle Trocknung mittels Sprühtrocknung verursacht das Schrumpfen der Oberfläche. Nach Miao (2004) können sich dadurch mehr Wasserstoffbrücken zwischen den Molekülen der Kohlenhydrate bilden, was dazu führt, dass weniger Sorptionsstellen für Wasser frei sind.

In Abb. 6.73 sind die verschiedenen Zustände des Pulvers bei unterschiedlichen relativen Luftfeuchten dargestellt. Dabei ist zu sehen, dass die relative Luftfeuchte für die Lagerung bei Raumtemperatur höchstens 35 % betragen darf, damit sich der pulverige Zustand nicht verändert. Oberhalb dieser relativen Feuchte ist das Pulver nicht mehr stabil und geht nach und nach in eine Lösung über

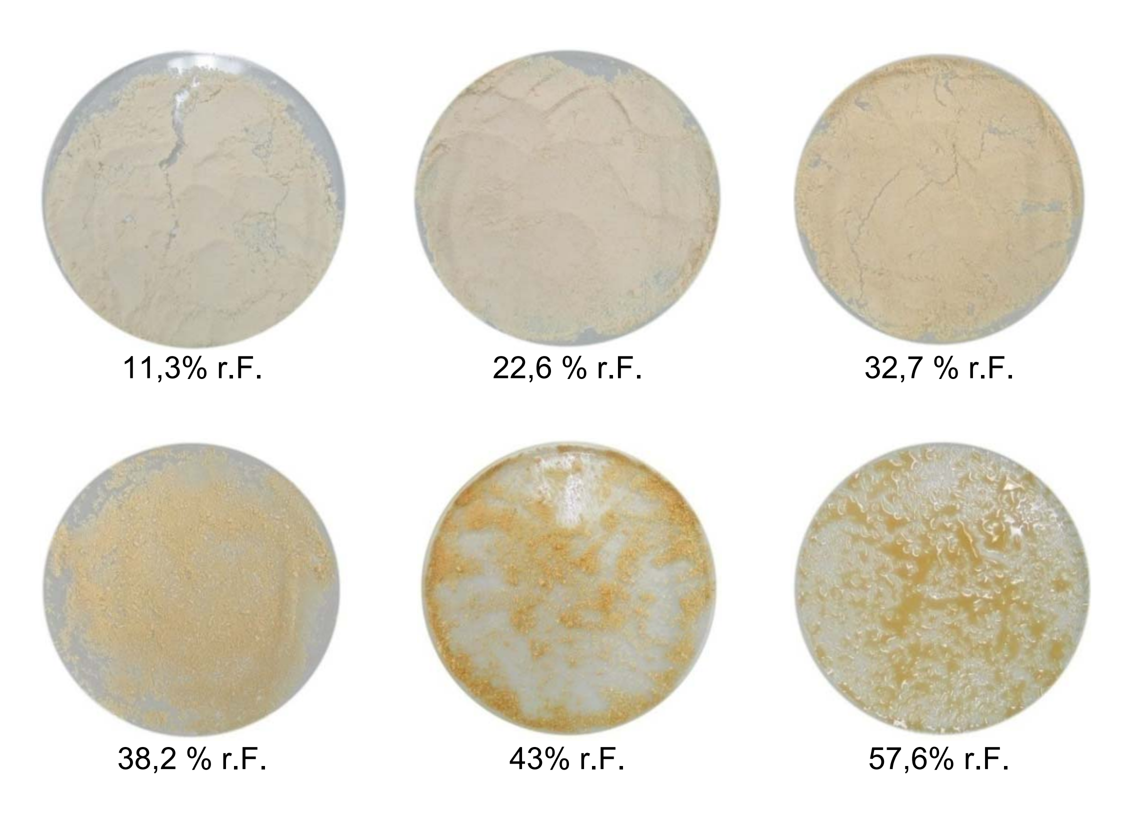


Abb. 6.73: PGSS-Pulver bei 25°C und verschiedenen relativen Luftfeuchten

Da der Verlauf der Sorptionsisotherme des PGSS-Pulvers mit der Isotherme des sprühgetrockneten Pulvers nahezu überein stimmt, werden die PGSS-Isothermen ab jetzt in der voliegenden Arbeit als Malzextraktpulverisothermen bezeichnet.

Abb. 6.74 zeigt die zwei Isothermen der PGSS-Pulver bei unterschiedlichen Temperaturen (25°C und 65°C). Es zeigt sich, dass der Endwassergehalt des Pulvers bei 65°C und einer relativen Luftfeuchte unter 60 % etwas geringerer ist als bei 25°C. Bei einer relativen Luftfeuchte über 60 % ist der Endwassergehalt bei 65°C höher als bei 25°C.

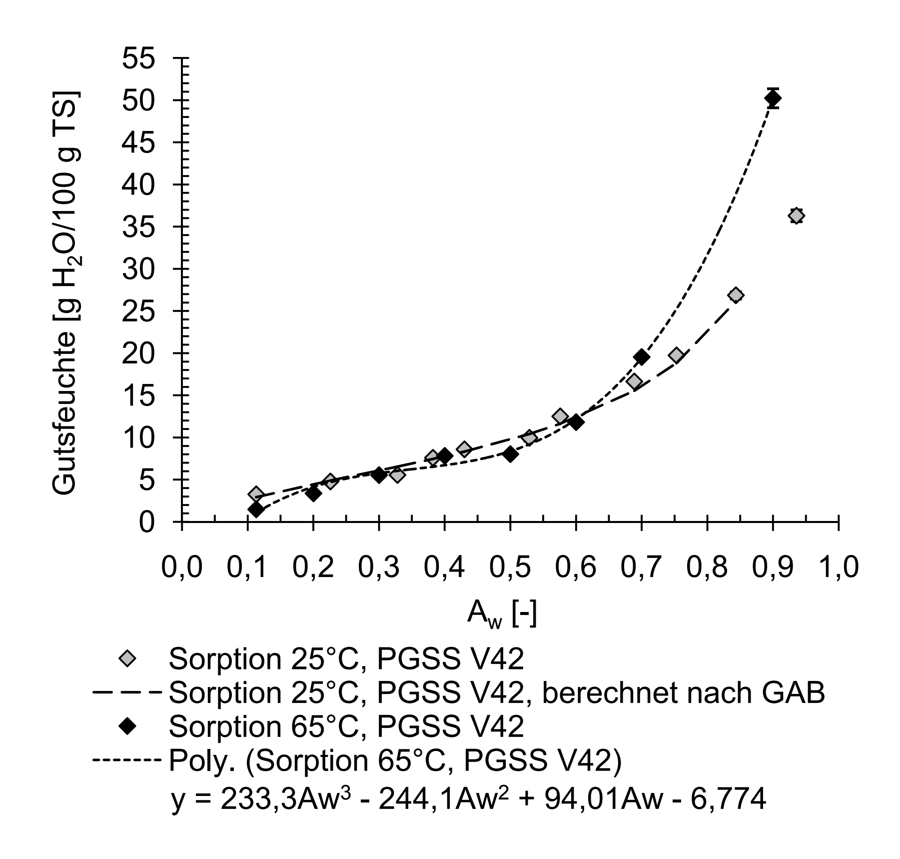


Abb. 6.74: Sorptionsisothermen des PGSS-Malzextraktpulvers bei 25 und 65°C

Die ermittelten Ergebnissen der Isothermen bei 25 und 65°C und die Gleichung von Clausius Clapeyron ermöglichen es, die Bindungswärme in Abhängigkeit vom Restfeuchtegehalt der Substanz zu bestimmen (Gl. 16).

$$\ln \frac{Aw_2}{Aw_1} = \frac{Q_S}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$ Gl. 16

Aw : Wasseraktivität
T : Temperatur [K]
R : universelle Gaskonstante = 8,3145 J/mol K
Q_S : Bindungswärme [J/mol]

Die berechnete Bindungsenthalpien (r_B) in kJ/kg sind aus der Abb. 6.75 zu entnehmen. Negative Werte von Bindungsenthalpien bei höheren Restfeuchte-gehalten in zuckerhaltigen Lebensmitteln wurde auch bei Ayranci (1990) berichtet. Aus dem Diagramm ist zu erkennen, dass im Gebiet von monomolekularer Belegung hohe Bindungsenthalpien wirksam sind, die zusätzlich zur Verdampfungswärme (z.B. 2453 kJ/kg für 20°C) zu berücksichtigen sind. Aus diesem Grund ist das Trocknen des Produktes auf niedrigere Restfeuchtegehalte sehr schwer. Der niedrigste erreichte Restfeuchtegehalt mittels Sprühtrocknung lag bei 2 g H_2O/100 g TS. Mittels PGSS-Trocknung betrug die niedrigste erreichte Restfeuchte 3,2 g H_2O/100 g TS.

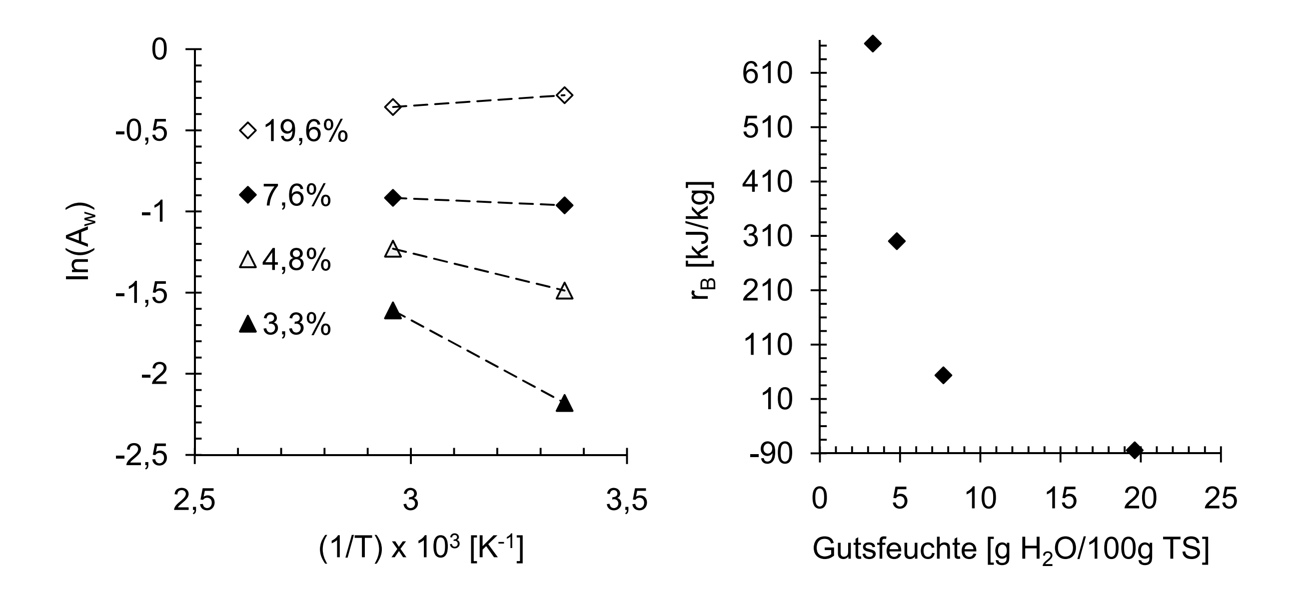


Abb. 6.75: Zur Bestimmung der Bindungswärme aus den Sorptionsisothermen (links). Bindungswärme als Funktion des Wassergehalts (rechts)

Die experimentell ermittelten Desorptionsisothermen des Malzextraktspulvers bei 25°C und 65°C sind in der Abb. 6.76 und Abb. 6.77 aufgezeigt. In beiden Fällen ist eine deutliche Hysterese zu erkennen. Allerdings ist eine „umgekehrte Hysterese“ bei der Desorption bei 65°C zu sehen. Dieses Verhalten wurde in drei Versuchen reproduzierbar festgestellt und ist vermutlich auf die Freisetzung des Wassers während der Maillard Reaktion zurückzuführen.

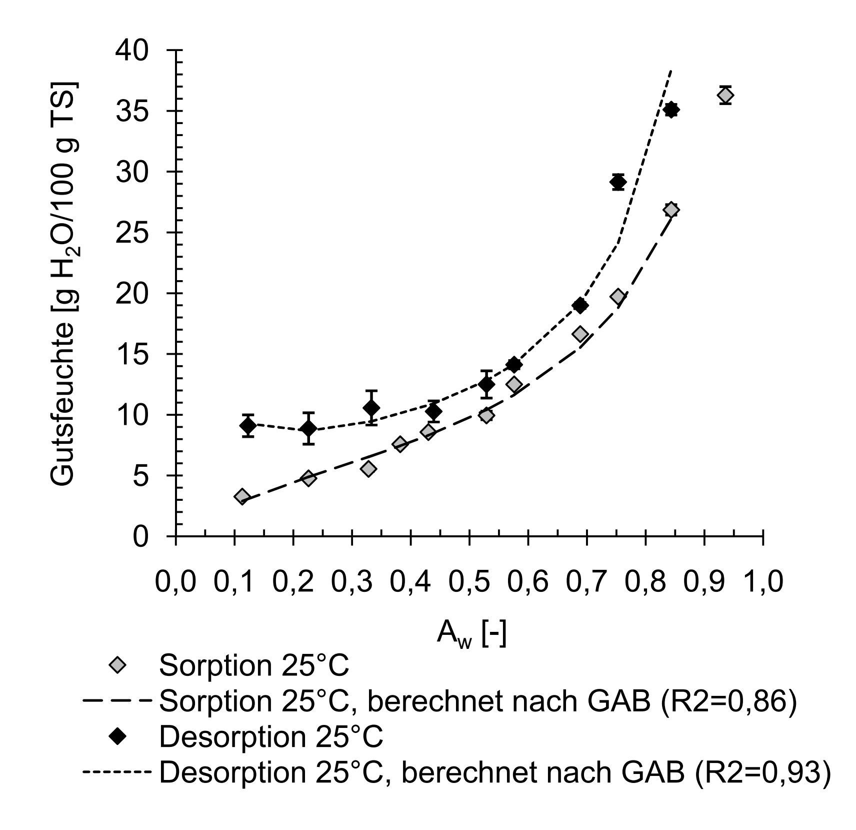


Abb. 6.76: Sorptions- und Desorptionsisothermen bei 25°C von PGSS-Malzextraktpulver

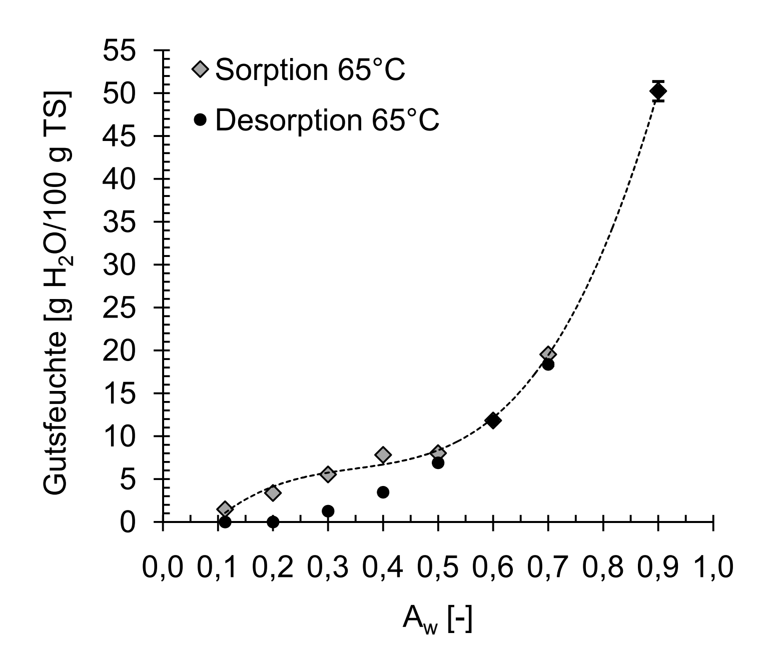


Abb. 6.77: Sorptions- und Desorptionsisothermen bei 65°C von PGSS-Malzextraktpulver

In der Abb. 6.78 sind die verschiedenen Zustandsformen des Pulvers bei 65°C und verschiedener relativer Luftfeuchte dargestellt. Es lässt sich erkennen, dass die maximal zulässige relative Feuchte bei Sprühturmbedingungen (65°C) höchstens 20 % betragen darf, wenn Pulver hergestellt werden soll. Oberhalb dieser relativen Feuchte geht das Pulver in eine Lösung über.

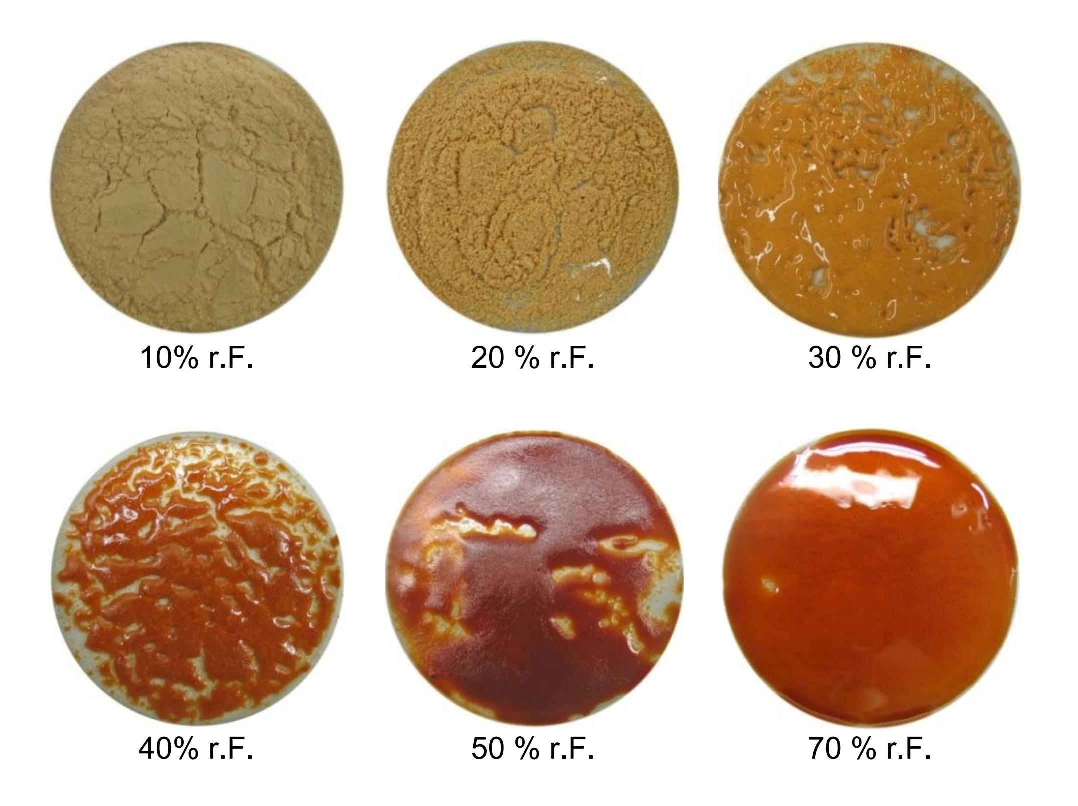


Abb. 6.78: PGSS Pulver bei 65°C und verschiedenen relativen Luftfeuchten

6.6 Rolle der Glasübergangstemperatur bei Lagerung und Trocknung

Die Trocknung von Malzextrakt mittels der beiden Verfahren Sprühtrocknung und PGSS-Trocknung verläuft sehr schnell. Aus diesem Grund ist anzunehmen, dass die erzeugten Partikel nicht ausreichend Zeit zum Kristallisieren haben und deswegen in amorphem bzw. teilkristallinem Zustand vorliegen. Der amorphe Zustand ist metastabil (Alexander, 1985). Im Abschnitt 4.5 wurden das Glasphänomen und dessen Wichtigkeit für die Lagerung und Trocknung von Lebensmitteln sowie die Entwicklung der DSC Methode ausführlich erklärt. Im Folgenden werden die Ergebnisse vorgestellt.

In dieser Arbeit wurde Malzextrakt mit Hilfe der Sprühtrocknung und der PGSS-Trocknung hergestellt. Dabei stellte sich die Frage, wie stark der Glasübergang des Pulvers vom Verfahren beeinflusst wird, und ob die hergestellten Pulver immer in amorphem Zustand vorliegen. Für die Versuchsdurchführungen wurden verschiedene PGSS- und sprühgetrocknete Pulver ausgewählt, die unter unterschiedlichen Prozessbedingungen getrocknet wurden.

Vor der Bestimmung der Glasübergangstemperatur wurde der Feuchtgehalt des Ausgangspulvers mit Hilfe des Karl-Fischer-Verfahrens bestimmt. Die untersuchten Pulver wiesen Restfeuchtegehalte zwischen 3 und 5 Gew.-% auf. Bei der Auswertung und Analyse der erhaltenen Wärmestromkurven traten Glasübergänge immer auf, allerdings wurde kein Schmelzpeak beobachtet. Das bedeutet, dass mittels der Sprühverfahren Malzextraktpulver in amorphem Zustand erhalten wird. Außerdem wurde festgestellt, dass bei trockeneren Pulvern, die Glasübergangstemperatur niedriger ist. Die Glasübergangstemperatur hängt damit indirekt vom Herstellungsprozess ab, da je nach Herstellungsprozess sowie angewendeten Trocknungsparametern eine bestimmte Feuchte erreicht wird.

Die Abb. 6.79 zeigt den Verlauf der Wärmeströme bei der Messung der Glasübergangstemperatur eines PGSS (V42)- und sprühgetrockneten Pulvers (V8).

Die Glasübergangstemperatur des Malzextraktpulvers liegt zwischen den Glasübergängen der Einzelkomponenten. Die Komponenten haben eine gemeinsame Glasübergangstemperatur gebildet. Bei unverträglichen Mischungen kann es auch vorkommen, dass die Eigenschaften der Komponenten in der Mischung weitgehend erhalten bleiben und mehrere Glasübergänge bei den Temperaturen der ursprünglichen Einzelkomponenten vorgefunden werden. Aufgrund des sehr niedrigen Glasüberganges des Wassers (-135°C nach Hallbrücker, 1989) ist die Glasübergangstemperatur der Proben stark vom Restfeuchtegehalt abhängig.

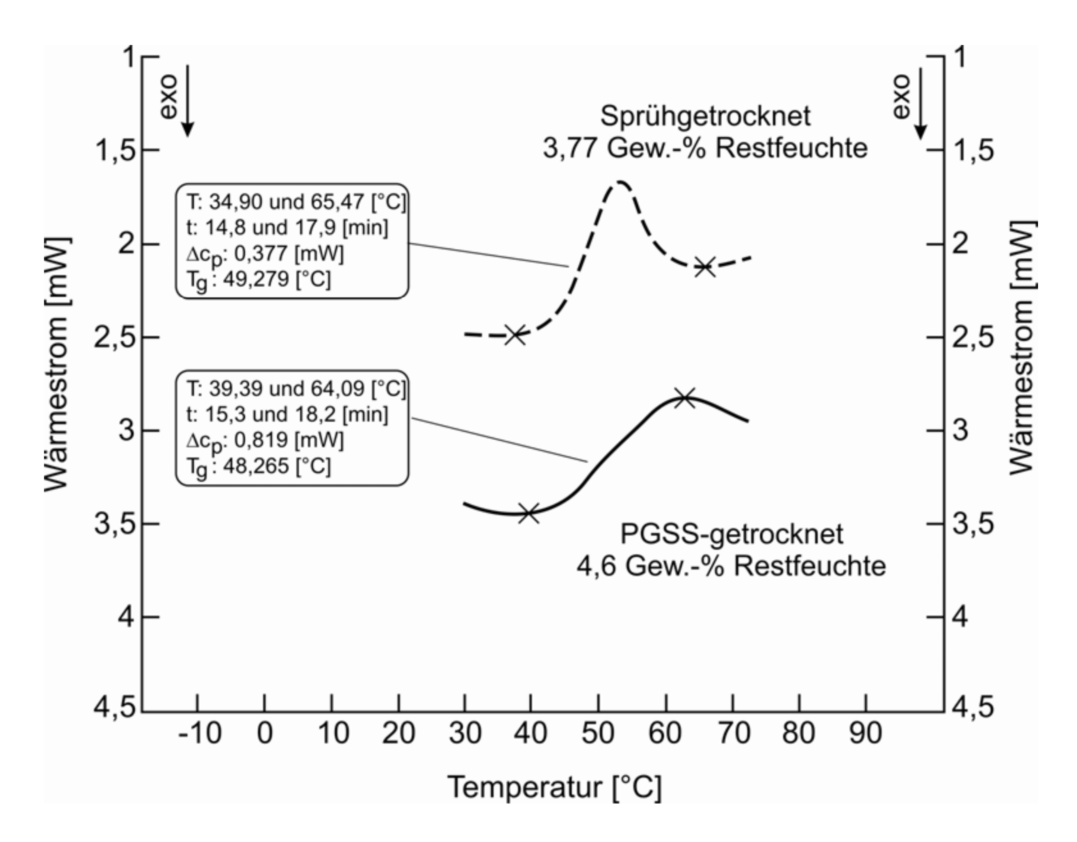


Abb. 6.79: Verlauf der Wärmeströme eines PGSS- und sprühgetrockneten Malzextraktpulvers

Daraus stellt sich die Frage, wie stark die Glasübergangstemperatur durch den Feuchtegehalt beeinflusst wird. Der theoretische Hintergrund, dass der Wassergehalt einen enormen Einfluss auf die Glasübergangstemperatur hat (Bhandari, 2000), wurde in der vorliegenden Arbeit experimentell bestätigt. Dafür wurde der Restfeuchtegehalt von einem sprühgetrockneten-, und einem PGSS-Pulver, welche einen ähnlichen Ausgangsfeuchtegehalt aufwiesen, auf verschiedenen Feuchtegehalte, zwischen 1 und 15 Gew.-% absichtlich geändert. Dies geschah durch Änderungen der relativen Luftfeuchte mit Hilfe von Salzlösungen (Tab. 4.1, Abschnitt 4.4.1). Der Ausgangsfeuchtegehalt der Pulver wurde mit Hilfe des Karl-Fischer-Verfahrens gemessen. Nach Erreichen des Gleichgewichtes wurde die Probe gewogen, der Endfeuchtegehalt rechnerisch ermittelt und zusätzlich nach Karl-Fischer analysiert. Im Anschluss wurde die Glasübergangstemperatur gemessen. Die Abb. 6.80 zeigt die erhaltenen Ergebnisse. Die Glasübergangstemperaturen der Pulver aus beiden Verfahren weisen ein ähnliches Verhältnis zum Feuchtegehalt auf. Die Beziehung bei niedrigen Luftfeuchten, zwischen 2 und 8 Gew.-%, scheint linear zu sein (R^2 = 98%), bei höheren Luftfeuchten jedoch gekrümmt. Im linearen Bereich lässt sich die Glasübergangstemperatur mit Hilfe der Gl. 17 berechnen.

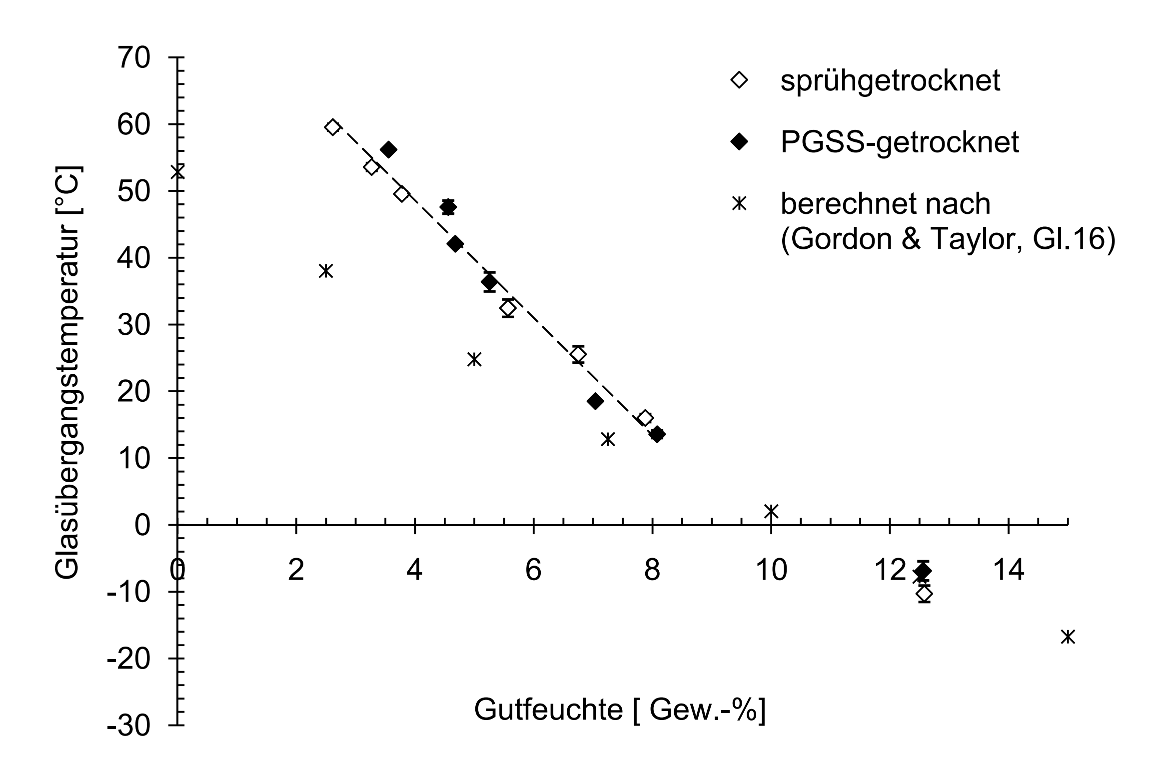


Abb. 6.80: Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit des Feuchtegehaltes des Malzextraktpulvers, experimentelle und nach Gordon & Taylor berechnete Werte

$$Tg[°C] = 83{,}75[°C] - 8{,}785\ W \qquad \text{Gl. 17}$$

W : Feuchtegehalt des Malzextraktpulvers in Gew.-%

Mit diesem Zusammenhang ist es möglich, die Glasübergangstemperatur abhängig von Restfeuchtegehalt des Pulvers abzuschätzen und eine günstige Lagerungstemperatur auszuwählen. Die Lagerungstemperatur soll unter der Glasübergangstemperatur liegen. Je größer der Unterschied zwischen diesen Temperaturen ist, desto länger ist die Haltbarkeit des Produktes.

In dem vorherigen Abschnitt wurde festgestellt, dass bei Raumtemperatur (25°C) die relative Luftfeuchte maximal 35 % betragen darf, um das Pulver im pulvrigen Zustand zu halten. Bei diesen Bedingungen wird das Pulver einen Restfeuchtegehalt von 5,3 Gew.-% im Gleichgewicht mit der Umgebung erreichen. Zu diesem Restfeuchtegehalt gehört eine Glasübergangstemperatur von 40°C. Die Lagerung bei einer Temperatur von Tg - 20 K würde die Haltbarkeit des Pulvers ohne Verpackung gewährleisten.

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Malzextraktpulver wurden mit einer Folie (PA/HV/PE, 90 µm), die eine Wasserdampfdurchlässigkeit von 2,6 g/(m^2·Tag·bar) aufweist, verpackt und bei einer relativen Luftfeuchte von 45 ± 5% und Temperaturen von 23 ± 2°C gelagert. Die Pulver, die einen Restfeuchtegehalt von 4,7 Gew.-% bei der Herstellung aufwiesen, haben eine Haltbarkeit von 9 Monaten gezeigt. Pulver mit

einem Restfeuchtegehalt bei der Herstellung von 3,5 Gew.-% oder weniger haben eine Haltbarkeit von mindestens 1,5 Jahren gezeigt. Die Hygroskopizität des Malzextraktes wird nicht durch Pulverisierung verändert werden, aber eine lange Haltbarkeit kann mit Hilfe einer dampfundurchlässigen Folie und bei Lagerung bei Temperaturen Tg – 20 K erzielt werden.

Die Pulverisierung des Malzextraktes begünstigt im Vergleich zu den flüssigen Malzextrakten die Haltbarkeit. Bei der Trocknung wird die Wasseraktivität von Malzextrakt von 0,85 auf ca. 0,2 verringert (s. Abb. 6.73) und damit die Vermehrung mikrobiologischer Kontamination ausgeschlossen. Außerdem wird bei niedrigen Wasseraktivitäten die Maillard-Reaktion langsamer geschehen (s. Abb. 2.12) und damit die Zusammensetzung des Malzextraktpulvers konstant gehalten.

Zusätzlich zur Messung wurde die Entwicklung des Glasüberganges bei unterschiedlichen Feuchtegehalten des Malzextraktes mit der Gleichung von Gordon und Taylor berechnet (Gl. 18). Nach Bhandari (1997) zeigt die genannte Gleichung eine gute Anpassung für Mehrkomponentensysteme, wenn der Trockenmasseanteil höher als 70 Gew.-% ist. Die Glasübergangstemperatur wurde für das Malzsystem zwischen 100 und 82,5 Gew.-% TS berechnet.

$$T_{gm} = \frac{\sum_{i=1}^{n} w_i \cdot \Delta c_{pi} \cdot T_{gi}}{\sum_{i=1}^{n} w_i \cdot \Delta c_{pi}} \qquad \text{Gl. 18}$$

T_{gi} : Glasübergangstemperatur einer Komponente [°C]
Δc_{pi} : Änderung der Wärmekapazität beim Durchschneiden des Glasüberganges [J/(molK)]
w_i : Massenanteil der einzelnen Komponenten [Gew.-%]
T_{gm} : Glasübergangstemperatur der Mischung [°C]

Für die Berechnung der Glasübergangstemperatur wird die Kenntnis der Zusammensetzung des Mehrkomponentengemisches (Malzextraktpulver) vorausgesetzt. Der Malzextrakt besteht aus Wasser, fünf Zuckern (Fructose, Maltose, Glucose, Maltotriose und Saccharose), Proteinen, Vitaminen und Salzen. Der geringe Anteil der Proteine, Vitamine und Salze im Malzextrakt (Tab. 3.1) wird bei der Berechnung der Glasübergangstemperatur vernachlässigt. Die Glasübergangstemperatur und Änderung der Wärmekapazität beim Durchschreiten des Glasüberganges der fünf Zucker, die für die Gordon-Taylor Gleichung eingesetzt wurden, sind der Tab. 6.20 zu entnehmen.

Tab. 6.20: Glasübergangstemperatur und Änderung der Wärmekapazität bei einem Glasübergang der Einzelkomponenten des Malzextraktes

Komponente	Tg [°C]	ΔCp [J/(mol·K)]	Quelle
Wasser	-135	1,60	Hallbrücker (1989)
Saccharose	62	0,27	Bruce (2008)
Maltotriose	43	0,83	Pascale De Meuter (2008)
Glucose	31	1,22	D´Ans (1992)
Fructose	5	0,86	Ike (2007)

Der Vergleich von hieraus arithmetisch ermittelten Werten und den experimentellen Werten zeigt, wie genau die Berechnung nach Gordon und Taylor ist. Mit sinkendem Feuchtegehalt des Malzextraktpulvers scheint der Anteil an Proteinen und Vitaminen im Bezug auf die Glasübergangstemperatur eine große Rolle zu spielen. Eine Voraussage über die Glasübergangstemperatur des Malzextraktes mittels der Gordon-Taylor Gleichung ist nicht möglich.

Wie bereits erklärt, spielt die Glasübergangstemperatur bei der Lagerung eine große Rolle. Die Implikation dieser Temperatur ist für die Trocknung entscheidend. Bhandari (2000) spricht über die Optimierung von Sprühtrocknungsparametern, die auf dem Konzept der Glasübergangstemperatur basiert. Anhand der experimentell ermittelten Werte der Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit des Produktfeuchtegehaltes wurde der geeignete Parameterbereich der Sprühtrocknung für Malzextrakt ermittelt (Abb. 6.81).

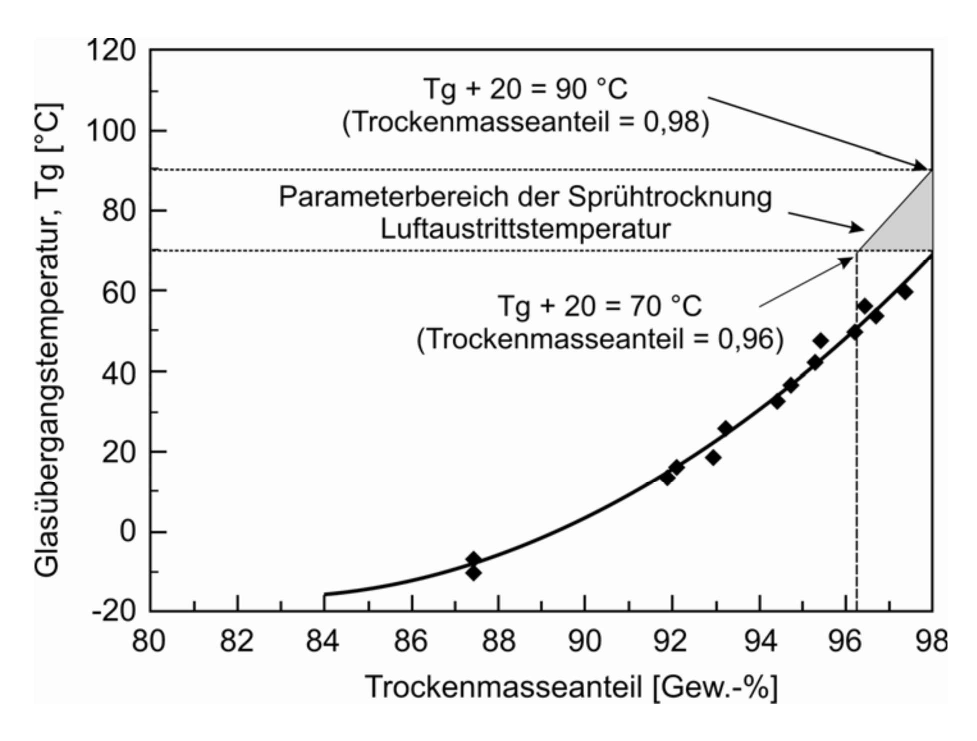


Abb. 6.81: Parameterbereich der Sprühtrocknung von Malzextrakt anhand der Glasüberganstemperatur

Bei den Sprühtrocknungsversuchen lag der höchste Restfeuchtegehalt, bei dem das Malzextraktpulver im trockenen Zustand vorlag, bei 3,7 Gew.-%. Der niedrigste erreichte Restfeuchtegehalt war 2 Gew.-%. Bhandari (1997) hat die Auswirkung von der Glasübergangstemperatur auf die Trocknung von Lebensmitteln analysiert. Er empfiehlt Trocknungstemperaturen, die nicht mehr als 20 K über der Glasübergangstemperatur liegen, um die Klebrigkeit der Produkte zu verhindern. Aus diesem Grund ist bei der Sprühtrocknung von Malzextrakt darauf zu achten, die Luftaustrittstemperaturen zwischen 70 und 90°C zu halten, um ein trockenes und nicht klebriges Produkt zu erhalten (s. auch Abschnitt 6.3.1).

Bei dem PGSS-Trocknungsverfahren ist auch die Glasübergangstemperatur während des Trocknungsprozesses zu berücksichtigen. Wie bereits bekannt, steigt die Glasübergangstemperatur des Malzextraktes im Laufe des Trocknungsprozesses. Die Malzextraktpartikel erreichen üblicherweise bei der PGSS-Trocknung einen Feuchtegehalt von ca. 5 Gew.-%. Dies entspricht einer Glasübergangstemperatur von 40°C. Die Partikel werden während des Prozesses vom Sprühturm über einen Zyklon bis zum Sammelbehälter transportiert. Dort haben sie Kontakt mit den Oberflächen des Zyklons und des Sammelbehälters, deren Temperaturen nicht mehr als Tg + 20 K betragen sollen, um ein Verkleben zu verhindern. Bei Versuchen, in denen die Temperatur des Kohlendioxids und demzufolge des Zyklons und des Sammelbehälters mehr als Tg + 20 K betrug, wurde das Phänomen des augenblicklichen Zustandsumwandlung des Malzextraktes beobachtet (Abb. 6.82). Aus diesem Grund wurden höhere Temperaturen im Bereich des Zyklons und des Sammelbehälters vermieden. Außerdem wurde das Pulver in Intervallen von 10 min dem Sammelbehälter entnommen und gekühlt, da sich andernfalls bei längerer Verweilzeit die Temperaturen im Behälter erhöht und die Malzextraktpartikel agglomerierten.

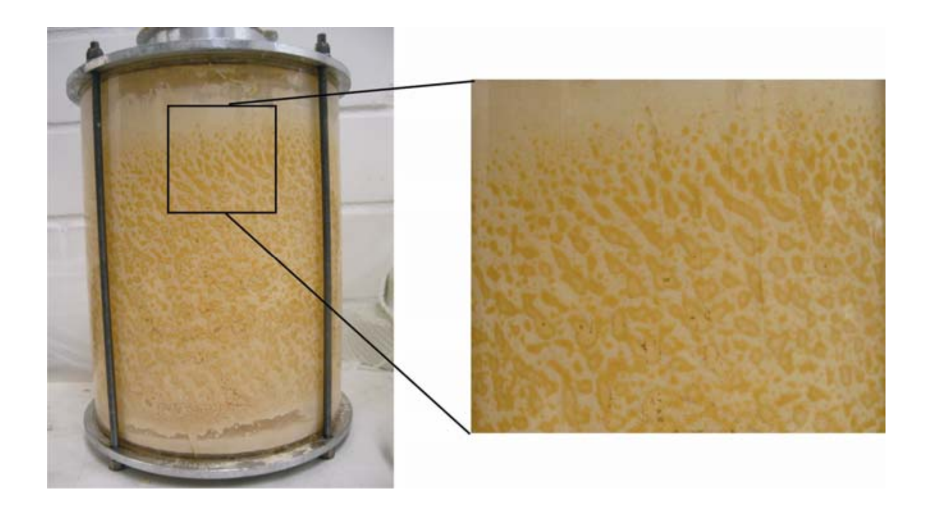


Abb. 6.82: Zustandsumwandlung im Sammelbehälter bei den PGSS-Trocknungsversuchen

7 Zusammenfassung

Malzextrakt für die industrielle und gewerbliche Verwendung in Backmischungen und für die Getränkeherstellung, insbesondere in der Bierbrauerei, soll einfach zu handhaben, zu dosieren und zu transportieren sein. Dafür soll er in Pulverform vorliegen, auch nach längerer Lagerung rieselfähig und wenig hygroskopisch sein und eine hohe Schüttdichte besitzen. Für Backmischungen sollte das Pulver eine enge Partikelgrößenverteilung mit einer bestimmten mittleren Partikelgröße, die die Mischung erleichtert, aufweisen.

Verklumpung, Kompaktierung und Umwandlung in einen gummiartigen Zustand sollen vermieden werden. Dafür muss das Pulver sehr trocken sein, da bei geringen Wassergehalten die Glasübergangstemperaturen höher sind. Bei der Glasübergans-temperatur geht das Pulver in gummiartigen, zähplastischen Zustand über. Durch Verarbeitungsprozesse wie Sprühverfahren ist das hygroskopische Verhalten nicht überwindbar. Allerdings ist die Wasseraufnahmegeschwindigkeit umso geringer, je weniger porös die Partikel sind. Damit wird die Wasseraufnahme verzögert, aber nicht verhindert. Die Wasseraufnahme kann auch durch geeignete Lager-bedingungen kontrolliert bzw. beeinflusst werden.

Für die Getränkeindustrie oder für Instantprodukte ist ein gutes Auflösungsvermögen vorteilhaft. In diesem Fall sind poröse Partikel eher erwünscht, da sie das Wasser schnell aufnehmen. Das gewünschte sensorische Profil des Malzextraktes, charakterisiert durch Bräunungsgrad und Intensität von Geschmack und Aroma, variiert je nach Einsatzgebiet.

In der vorliegenden Arbeit werden zwei Sprühverfahren zur Pulverisierung von Malzextrakt untersucht: die konventionelle Sprüh- oder Zerstäubungstrocknung, die bisher zur Pulverisierung von Malzextrakt verwendet wird, und ein neuartiges Hoch-drucksprühverfahren, das PGSS-Trocknungsverfahren. In beiden Verfahren wird der Malzextrakt einer thermischen Behandlung unterzogen. Dabei treten bei höheren Temperaturen (ab 60°C) im Malzextrakt chemische Veränderungen auf, die als Maillard-Reaktion bezeichnet werden. Bei dieser Reaktion reagieren Zucker und Aminosäuren der Proteine miteinander, die Reaktionsprodukte intensivieren die Farbe, den Geschmack und das Aroma des Malzextraktes. Oberhalb von 110°C (für Fruktose) tritt als zusätzliche Reaktion Karamellisierung (Pyrolyse) auf. Der Einfluss der Prozessparameter beider Verfahren auf die Pulvereigenschaften, insbesondere auf den Bräunungsgrad (Intensität der Farbe), wird in dieser Arbeit analysiert.

Bei der Sprühtrocknung wird der Malzextrakt mittels Druckluft (< 8 bar) durch eine Zweistoffdüse in einer Trocknungskammer zerstäubt. Zusätzlich wird heiße Luft in die Kammer zugeführt und die Malzextrakttropfen im Kontakt mit der Luft schnell

getrocknet. Dieser Prozess findet bei Umgebungsdruck statt. Das getrocknete Pulver wird mit Hilfe eines Zyklons aus der Luft abgeschieden und in einem Behälter gesammelt.

Im PGSS (Particles from Gas Saturated Solutions) -Trocknungsverfahren wird der Malzextrakt durch eine Pumpe in einen statischen Mischer (Mischstrecke) gefördert und dort mit überkritischem Kohlendioxid bei hohem Druck und hoher Temperatur vermischt. Dabei löst sich ein Teil des Kohlendioxids im Malzextrakt und ein Teil des Malzextraktes (insbesondere Wasser) in der überkritischen Kohlendioxidphase. Das Zweiphasengemisch wird dann durch eine Düse bei bestimmten Vorexpansionsbedingungen (Vorexpansionsdruck, Vorexpansionstemperatur und spezifische Gasmenge = Massenstrom des Kohlendioxids/ Massenstrom des Malzextraktes vor der Düse) in einem Sprühturm entspannt. Der Malzextrakt wird durch das sich entspannende Kohlendioxid schlagartig in Tröpfen zerrissen und dabei durch den Joule-Thomson-Effekt des Gases abgekühlt. Es bildet sich unter entsprechenden Nachexpansionsbedingungen im Sprühturm Pulver der gewünschten Eigenschaften. Das freigesetzte, feuchte Kohlendioxid wird aus dem Sprühturm mittels eines Gebläses über einen Zyklon abgesaugt und das Pulver durch eine Schleuse in einem Sammelbehälter deponiert.

Qualitative und quantitative Voruntersuchungen des Verhaltens von Malzextrakt in Gegenwart von Kohlendioxid wurden bei Drücken von 50 bis 300 bar und Temperaturen von 60 bis 120°C durchgeführt. Dabei zeigt sich, dass in diesem Druck- und Temperaturbereich praktisch keine Mischung von Kohlendioxid und Malzextrakt stattfindet. Die experimentell ermittelte Löslichkeit von Malzextrakt im Kohlendioxid liegt zwischen 0,5 und 1 Gew.-%. Die Einlösung von Kohlendioxid in Malzextrakt steigt mit der Temperatur und dem Druck. Die Löslichkeit von Kohlendioxid bei hohem Druck in Malzextrakt unter den Bedingungen der Vorversuche beträgt maximal 4 Gew.-%. Sie gewährleistet das Zerreißen der Tropfen bei der Entspannung während der PGSS-Trocknung.

In beiden Sprühprozessen ist eine Förderung des Malzextraktes mittels Pumpen notwendig. Um das Fließverhalten zu beurteilen, wurde die Viskosität des Malzextraktes bei verschiedenen Temperaturen, Verdünnungen und Scherraten gemessen. Bei einer Temperaturerhöhung von Umgebungstemperatur auf 60°C sinkt die Viskosität des Extraktes von 6 Pa·s auf 0,4 Pa·s. Damit kann der Extrakt mittels der Dreikopfmembranpumpe der PGSS-Anlage gepumpt werden. Eine Verdünnung des Malzextraktes von ursprünglich 25 auf 40 Gew.-% Wassergehalt führt zu einer Verringerung der Viskosität auf 0,18 Pa·s bei Umgebungstemperatur. Diese Lösung kann problemlos mittels der Peristaltikpumpe der Sprühtrocknungsanlage gefördert werden. Die Viskosität des gasgesättigten Malzextraktes bei Temperaturen von 80

bis 120°C und Drücken von 50 bis 300 bar unter CO_2 wurde mit Hilfe eines Quarzviskosimeters gemessen. Mit steigendem Druck und steigender Temperatur sinkt die Viskosität des Malzextraktes. Die Viskositätssenkung mit steigendem Druck wird auf die Einlösung von Kohlendioxid zurückgeführt. Bei Drücken von 100 bar und Temperaturen von 120°C beträgt die Viskosität des CO_2-gesättigten Malzextraktes 0,002 Pa·s, damit ist sie nur noch doppelt so hoch wie die von Wasser bei 20°C.

Um die Bräunung des Malzextraktes während des Prozesses zu kontrollieren, wurden die Reaktionsgeschwindigkeiten der Maillard-Reaktion bei verschiedenen Temperaturen (60 - 90°C) und Umgebungsdruck mit einer statischen Methode bestimmt. Der Malzextrakt kann bei Temperaturen bis 60°C zwei Stunden verweilen, ohne dass er eine signifikante Farbveränderung erfährt. Deswegen wird die Temperatur der Leitungen und Vorlagebehälter der PGSS-Anlage auf maximal 60°C begrenzt. Mit einer thermischen Analyse und mit Hilfe des Arrhenius-Ansatzes wurden die Reaktionsgeschwindigkeiten für Temperaturen bis zu 160°C abgeschätzt. Aus den temperaturabhängigen Reaktionsgeschwindigkeiten und den ermittelten Farbveränderungen des Malzextraktes in der Mischstrecke bei der PGSS-Trocknung konnten äquivalente Verweilzeiten bestimmt werden, das heißt, Zeiten, die nach der statischen thermischen Behandlung unter Atmosphärendruck zu einer gleichen Bräunung führen würden. Die Maillard-Reaktionskinetik im Malzextrakt wurde auch in Gegenwart von verdichteten Gasen (Kohlendioxid und Stickstoff) untersucht. Die Druckbehandlung mit Kohlendioxid oder mit Stickstoff hat eine schwach hemmende Wirkung von 4 bis 11 % des Bräunungsgrades auf die Maillard-Reaktion. Die hemmende Wirkung von Kohlendioxid ist größer als die von Stickstoff. Ein Grund hierfür könnte eine pH-Wert-Senkung durch die Einlösung von Kohlendioxid im Malzextrakt sein, da die Maillard-Reaktion bei geringeren pH-Werten langsamer abläuft.

Für die Anwendung der Verfahren zur Trocknung von Malzextrakt wurden geeignete Parameterwerte der Sprühtrocknung experimentell ermittelt. Eine spezifische Trocknungsluftmenge von ca. 50 kg/kg und Lufteintrittstemperaturen von 120 bis 140°C und Austrittstemperaturen von 70 bis 90°C eignen sich für die Trocknung des zuckerhaltigen Malzextraktes. Bei den Sprühtrocknungsversuchen wurden eine Kühlgrenztemperatur von 70°C und eine Verweilzeit der Luft von 5,8 s im Sprühturm experimentell ermittelt. Die Partikelgröße lässt sich durch den Trockenmasseanteil der Malzextraktlösung und die Menge an Zerstäubungsluft leicht beeinflussen. Ein steigendes Massenverhältnis Zerstäubungsluft zu Malzextrakt führt zu kleineren Partikeln und effizienterer Trocknung. Massenverhältnisse Luft zu Malzextrakt von 3:1 bis 5:1 waren erforderlich, um eine effiziente Trocknung der Malzextrakttropfen zu erzielen. Die erhaltenen Partikelgrößenverteilungen sind nicht ideal eng; ihre normierte Verteilungsbreite „span“ liegt zwischen 4,1 und 9,3 und die Medianwerte

($d_{50,3}$) zwischen 10 und 49 µm. Die sprühgetrockneten Malzextraktpulver zeichnen sich durch eine kompakte und kugelige Partikelform mit niedriger Porosität aus, die zu einer hohen Schütt- und Rütteldichte führen. Schüttdichten zwischen 500 und 700 kg/m^3 und Rütteldichten zwischen 740 und 940 kg/m^3 wurde gemessen. Die sprühgetrockneten Malzextrakte weisen keine Kompaktierungsneigung aber Agglomerationsneigung und schlechte Löslichkeit auf. Der Bräunungsgrad ist durch die Versuchsparameter schwer zu beeinflussen, da die Verweilzeit der Partikel im Turm während der Trocknung sehr kurz ist. Die erreichten Farbveränderungen liegen zwischen 0 und 6 EBC-Einheiten. Ein stärkerer Bräunungsgrad wurde bei Versuchen über 180 min erreicht, wenn das Pulver längere Zeit in Kontakt mit heißen Wandflächen in unteren Bereich des Sprühturmes blieb. Die Restfeuchte der Pulver aus diesen Sprühversuchen liegt zwischen 2 und 4 Gew.-%. Pulver mit solch geringem Restwassergehalt weisen Glasübergangstemperaturen zwischen 49 und 68°C auf; sie sind bei Raumtemperatur länger lagerfähig als Pulver mit höherem Restfeuchtegehalt und damit niedrigerer Glasübergangstemperatur.

Mit Hilfe des PGSS-Trocknungsverfahrens wurde Malzextrakt bis zu einer Restfeuchte von 3,1 Gew.-% getrocknet. Die Partikelmorphologie der PGSS-getrockneten Partikel ist durch ihre Porosität charakterisiert, welche eine schnelle Löslichkeit gewährleistet. Die PGSS-getrockneten Pulver zeigen eine höhere Wasseraufnahmegeschwindigkeit als die sprühgetrockneten Pulver. Sie weisen eine Schüttdichte zwischen 70 und 270 kg/m^3 und eine Rütteldichte zwischen 176 und 403 kg/m^3 auf; die normierten Breiten (span) der erzeugen Partikelgrößen-verteilungen liegen zwischen 2,4 und 22,7. Damit ist der span-Bereich dieser Pulver größer als der der sprühgetrockneten Pulver (zw. 4,1 und 9,3). Die Medianwerte ($d_{50,3}$) schwanken zwischen 11 bis 314 µm und sind damit viel größer als die der durch Sprühtrocknung erzeugten Pulver. Das Fließverhalten der PGSS-getrockneten Pulver ist, ähnlich wie bei dem sprühgetrockneten Pulver, kohäsiv. Die Kompaktierungsneigung der durch PGSS hergestellten Pulver war sehr unterschiedlich; sie hängt stark von Wassergehalt und Porosität ab. Es wurden runde, kartoffelartige und faserartige Partikel mit verschiedenen Graden von Porosität erzeugt. Dabei spielt die Anzahl an Mischelementen im statischen Mischer eine große Rolle. Kartoffelförmige Partikel mit höherer Porosität und breiter Partikelgrößenverteilung wurden bei Abwesenheit von Mischelementen erhalten, während runde, weniger poröse Partikel mit einer engen Partikelgrößenverteilung bei Einsatz von 10 Mischelementen erzielt wurden. Eine hohe Anzahl an Misch-elementen begünstigt die Mischung von Malzextrakt und Kohlendioxid. Dadurch wird die Durchmischung intensiver und mehr Wasser wird durch Kohlendioxid extrahiert. Die Pulver werden trockener. Auch durch höhere spezifische Gasmengen werden niedrigere Restfeuchten erreicht.

Um die Restfeuchte möglichst gering und die Schüttdichte möglichst groß zu halten, dürfen der Vorexpansionsdruck sowie die spezifische Gasmenge während des Prozesses nicht zu hoch sein ($p_v \leq 100$ bar und SGM ≤ 18 kg/kg). Dabei soll die Vorexpansionstemperatur über 125°C liegen. Die Bedingungen im Sprühturm, die direkt von den Vorexpansionsbedingungen abhängig sind, spielen eine große Rolle für die Partikeltrocknung. Die relative Feuchte im Sprühturm soll unter 20 % liegen, damit trockene Malzpartikel (< 5 Gew.-%) erhalten werden. Durch eine Massenbilanz für den statischen Mischer wurde festgestellt, dass der Entzug von Wasser aus dem Malzextrakt teilweise durch Extraktion mittels Kohlendioxid im statischen Mischer, teilweise durch Verdampfung bei der Entspannung sowie durch die nachfolgende Verdunstung im Sprühturm stattfindet. Die Restfeuchte des Malzextraktes in Abhängigkeit von der Vorexpansionstemperatur und der spezifischen Gasmenge wurde bei einem Vorexpansionsdruck von 100 bar mit Hilfe der „Surface Response“ Methode dargestellt. Der Bräunungsgrad von Malzextrakt konnte zwischen 0 und 29 EBC-Werten variiert werden. Im Gegensatz zur Sprühtrocknung ist bei der PGSS-Trocknung die Farbe mittels der Sprühparameter gut zu steuern. Die Farbintensität wird hauptsächlich durch die Vorexpansionstemperatur, die Durchmischung und die Strömungsform in der Mischstrecke bestimmt. Die Durchmischung vor der Düse wird durch die spezifische Gasmenge und die Ab-, oder Anwesenheit von Mischelementen in der Mischstrecke bestimmt. Höhere spezifische Gasmengen und die Abwesenheit von Mischelementen führen zu stärkerer Bräunung. Äquivalente Verweilzeiten des Malzextraktes bei gleicher Bräunung in der Mischstrecke wurden anhand der Reaktionsgeschwindigkeiten und Farbveränderungen ermittelt. Höhere Bräunungsgrade bis 29 EBC, entsprechend einer äquivalenten Verweilzeit von 42 s, wurden für spezifische Gasmengen von 24 ermittelt. Die bei Umgebungsdruck ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten der Maillard-Reaktion bleiben bei höherem Druck bis 150 bar unverändert.

Das antiradikale Potential (ARP%) der Malzextraktpulver steigt mit erhöhter thermischer Beanspruchung aufgrund der durch die Maillard-Reaktion gebildeten Komponenten und ihrer antioxidativen Wirkung. Eine signifikante Änderung des pH-Wertes wurde bei den Versuchen nicht festgestellt. Eine Reduzierung des Eiweißgehalts bei stark thermisch behandelten Proben konnte nicht nachgewiesen werden, da die Maillard-Produkte stickstoffhaltig sind. Ein starker Bräunungsgrad ist allerdings mit Verminderung der Menge an vergärbaren Zuckern verbunden und führt zum Verlust von essentiellen Aminosäuren.

Beide Sprühverfahren liefern amorphe Pulver. Die Glasübergangstemperatur der Pulver hängt stark von der Restfeuchte ab und kann indirekt durch die Sprühparameter gesteuert werden. Malzextraktpulver mit einer Restfeuchte von 5 Gew.-% weisen eine Glasübergangstemperatur von 40°C auf. Die Pulver sollen höchstens

bei Temperaturen 20 K unter der Glasübergangstemperatur Tg gelagert werden, um den Übergang in den gummiartigen Zustand zu vermeiden. Geeignete Lagerungsbedingungen von Malzextraktpulver wurden mit Hilfe der Sorptionsisothermen bestimmt. Dabei wurde festgestellt, dass die relative Luftfeuchte bei Raumtemperatur (25°C) maximal 35 % betragen darf, um die Restfeuchte des Pulvers bei maximal 5 Gew.-% zu halten. Eine lange Haltbarkeit des Pulvers wird gewährleistet, wenn das Pulver außerdem in eine weitgehend wasserdampfundurchlässige Folie (PA/HV/PE, 90 µm, 2,6 g H_2O / (m^2·Tag·bar) verpackt wird und bei Temperaturen $T \leq Tg - 20$ K gelagert wird. Pulver mit einem Wassergehalt von 3,5 Gew.-%, die im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurden, haben unter solchen Bedingungen eine Lagerfähigkeit von mindestens 1,5 Jahren gezeigt.

Verfahren	Sprühtrocknung		PGSS-Trocknung	
Pulvereigenschaften	Max	Min	Max	Min
Restfeuchte [Gew.-%] ± 0,05	4	2	5,9	3,1
Farbveränderung [EBC] ± 0,4	6,2	0	28,7	0
Eiweißgehalt [Gew.-%] ± 0,2	6,2	5,8	6,3	5,5
pH ± 0,1	5,2	5,1	5,4	5
Glasübergangstemp. [°C] ± 0,5	68	49	55,9	30
Fließfähigkeit (ffc) [-] ± 0,2	2,9 (sehr kohäsiv)	1,8 (kohäsiv)	2,6 (sehr kohäsiv)	1,4 (kohäsiv)
Schüttdichte [kg/m^3] ± 5	697	506	267	70
Rütteldichte [kg/m^3] ± 10	938	735	403	176
Partikelgröße $d_{50,3}$ [µm] ± 1	49	10	314	11
Kompaktierung, 1 Woche	geringe K.	keine K.	bleibende K.	keine K.
Feuchteaufnahmekapazität [g H_2O/100g TS] ± 0,5	9,5	8	10,5	8
Morphologie	10 µm		10 µm	

Keines der getesteten Sprühverfahren liefert alle erwünschten Eigenschaften eines maßgeschneiderten Malzextraktes. Einige Eigenschaften konnten besser durch die PGSS-Trocknung, andere durch Sprühtrocknung erzielt werden. Die Vorteile der PGSS-Trocknung im Vergleich zur Sprühtrocknung liegen in der guten Steuerbarkeit des Bräunungsgrades und der Herstellung von größeren Malzpartikeln mit einer guten Löslichkeit. Die Sprühtrocknung bringt Vorteile für die Herstellung von Pulver höherer Schüttdichte und engerer Partikelgrößenverteilung. Die Wahl des geeigneten Verfahrens zur Malzextraktpulverkonfektionierung hängt von der gewünschten Anwendung ab.

8 Quellenverzeichnis

AiF-Projekt 15222 (2009). Schlussbericht des Projektes: *Einsatz neuartiger CO2-Sprühverfahren für die Herstellung innovativer Produkte aus Malzextrakt*.

Alexander, K.; King C. (1985). Factors governing surface morphology of spray-dried amorphous substances. *Drying Technology,* 3 (3), 321-348.

Angrick, M.; Rewicki, **D. (1980).** Die Maillard Reaktion. *Chemie in unserer Zeit,* 14 (5),149-157.

Audu, T.O.K.; Loncin, M.; Weisser, H. (1978). Sorption isotherms of sugars. *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie*, 11 (1), 31-34.

Ayranci, E.; Ayranci, G.; Dogantan, Z. (1990). Moisture sorption isotherms of dried apricot, fig and raisin at 20°C and 36°C. *Journal of Food Science*, 55 (6), 1591-1593, 1625.

Baehr, D. (1992). *Thermodynamik - eine Einführung in die Grundlagen und ihre technischen Anwendungen.* 8. Auflage. Springer-Verlag, Berlin [u.a.].

Baltes, W. (2007). *Lebensmittelchemie.* 6. Auflage*.* Springer-Verlag, Berlin [u.a.].

Belitz, H.; Grosch, W.; Schieberle, P. (2008). *Lehrbuch der Lebensmittelchemie.* 6. Auflage. Springer-Verlag, Berlin [u.a.].

Bhandari, BR.; Howes, T. (2000). Glass transition in processing and stability of food. *Food Australia,* 52 (12), 579-585.

Bhandari, BR.; Nivedita, D.; Howes, T. (1997). Problems associated with spray drying of sugar-rich foods. *Drying Technology,* 15 (2). 671-684.

Bruce, R. (2008). *Physical aging and fragility of amorphous sucrose by DSC.* TA Instruments, New Castle. URL: ttp://www.tainstruments.co.jp/application/pdf/Thermal_Library/Applications_Briefs/TA299.PDF [Stand: 18.07.2010].

Brunauer, S., Emmett, P. Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society,* 60 (2), 309–319.

Brunauer, S., Deming, L.; Teller, E. (1940). On a theory of Van der Waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical Society,* 62 (7), 1723–1732.

Bruttel, P; Schlink, R. (2006). *Wasserbestimmung durch Karl-Fisher-Titration.* Metrohm AG. Herisau. URL: http://www.ipc.uni-jena.de/downloads/IPC/Lehre/IA_Pharm_12_Karl-Fischer-Titration.pdf [Stand: 18.07.2010].

Büchi (2010). BÜCHI Labortechnik AG URL:http://www.buechigmbh.de/Verfahren.3553.0.html [Stand 28. 07 2010].

Büttner, U. (1997). *Bildung von Aminosäurenderivaten aus reduzierenden Zuckern und aliphatischen Aminen in der Maillard-Reaktion.* Utz, Wiss. Verl., München: Zugl.: München, Univ., Diss.

Casal, E.; *et al.* (2006). Effect of supercritical carbon dioxide treatment on the Maillard reaction in model food systems. *Food Chemistry, 97 (2)*, 272-276.

D´Ans, J.; Lax, E. (1992). *Taschenbuch für Chemiker und Physiker.* Band 1. Springer-Verlag, Berlin [u.a.].

DECHEMA. (2008). *CO_2 applied : Elektronische Ressource: Carbon dioxide in process engineering -from combustion to catalysis, from climate to supercritical fluids* / DECHEMA: Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Frankfurt am Main.

De Meuter, P.; *et al.* (1999). The use of modulated temperature differential scanning calorimetry for the characterization of food systems. *International Journal of Pharmaceutics, 192 (1)*, 77-84.

Denis, D. (2009). Studienarbeit: *Einfluss des Feuchtegehaltes und Herstellungsverfahrens auf die Glasübergangstemperatur von Malzextraktpulver.* Ruhr Universität Bochum.*)

Dibenedetto, A.; Aresta, M.; Narraci, M. (2002). Carbon dioxide capture by amines: increasing the efficiency by amine structure modification. Abstracts of papers of the American Chemical Society, 223, U569-U569.

Diehl, J. (2000). *Chemie in Lebensmitteln: Rückstände, Verunreinigungen, Inhalts- und Zusatzstoffe.* Wiley-VCH, Weinheim [u.a.].

Dijkstra, Z.J., et. al. (2007). Formation of carbamic acid in organic solvents and in supercritical carbon dioxide. *Journal of Supercritical Fluids*, 41, 109-114.

DIN ISO 697. (1984). Bestimmung der Schüttdichte.

DIN10751-1. (1992). Untersuchung von Honig - Bestimmung des Gehaltes an Hydroxymethylfurfural- Photometrisches Verfahren nach Winkler.

DIN10751-2. (1999). Untersuchung von Honig - Bestimmung des Gehaltes an Hydroxymethylfurfural - Teil 1: Photometrisches Verfahren nach White.

DIN10752. (1992). Untersuchung von Honig - Bestimmung des Wassergehaltes – Refraktometrisches Verfahren.

DIN53019-1. (2008). Viskosimetrie - Messung von Viskositäten und Fließkurven mit Rotationsviskosimetern -Teil 1: Grundlagen und Messgeometrie.

Doob, H. (1942). Influence of moisture on browning of dried whey and skim milk. *Industrial Engineering & Chemistry*, 34 (12), 1460-1468.

Eisenbrand, G.; (Eds.). (1995). *Römpp-Lexikon Lebensmittelchemie.* Thieme-Verlag, Stuttgart [u.a.].

Ehrenstein, G.; Riedel G.; Trawiel P. (2003). *Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen.* 2., völlig überarb. Auflage. Karl Hanser Verlag, München.

Fachverband Kohlensäure-Industrie e.V. (1997). *Eigenschaften der Kohlensäure,* 6. Auflage. Hydrogas Deutschland GmbH, Koblenz.

Falbe, J. (Ed.). (1995). *Römpp Chemie Lexikon,* 9., erw. u. neubearb. Aufl. Thieme Verlag, Stuttgart , Abschnitt: Phase.

Fennema, O. (1993). *Quimica de los Alimentos.* Editorial Acribia, Zaragoza.

Findley, J.D.; *et. al*. (1946). The effect of the preheating temperature on the bacterial count and storage life of whole milk powder spay-dried by Krause process. *The Journal of Dairy Research*, 14 (3), 378 -399.

Finot, P. (2005). Historial perspective of the Maillard Reaction in food science. *Annals of the York Academy of Sciences,* 1043, 1-8.

Fisher, K. (1935). Neues Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung des Wassergehaltes von Flüssigkeiten und festen Körpern. *Angewandte Chemie, 48,* 394-396.

Föcker, H. (2004). *Mikronisierung von reaktiven Polymerschmelzen-Einfluss der Stoffdaten auf Partikelbildung und -morphologie*. Bochum, Univ., Diss.

Forst, D. (1993). *Chemie für Ingenieure.* VDI-Verlag, Düsseldorf.

Gal, S. (1967). Die Methodik der Wasserdampf-Sorptionsmessungen. Springer-Verlag, Berlin [u.a].

Gillespie, P.C.; Wilson, G.M. (1982). *Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria: Water - Methane, Water - Carbon Dioxide, Water - Hydrogen Sulfide, Water - n-Pentane, Water - Methane - n-Pentane.* Tulsa, Okla: Gas Processors Association, Research report // Gas Processors Association; 48.

Gnielinski, A.; Mersmann, F.; Thurner, V. (1993). *Verdampfung, Kristallisation, Trocknung.* Vieweg-Verlag, Braunschweig [u.a.].

Greenspan, L. (1977). Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A - Physics and Chemistry*, 81 (1), 89-96.

Grüner, S. (1999). *Entwicklung eines Hochdrucksprühverfahrens zur Herstellung hochkonzentrierter flüssigkeitsbeladener Pulver.* Erlangen, Friedrich-Alexander-Univ., Diss.

Gupta, R.; Shim, J-J. (2007). *Solubility in Supercritical Carbon Dioxide.* CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton [u.a.].

Hallbrucker, A.; Mayer, E. (1989). The heat capacity and glass transition of hyperquenched. *Philosophical Magazine,* B, *6 (2),* 179-187.

Hampe, E.; Rudkevich, D. (2003). Exploring reversible reactions between CO_2 and amines. *Tetrahedron, 59 (48),* 9619-9625.

Hartmann, T. (1999). *Überkritisches Kohlendioxid als Reaktionsmedium für die Naturstoffsynthese - Die enantioselektive Hydrolyse von 3-Hydroxysäureester.* Hannover, Uni., Diss. [Elektronische Ressource].

Hill, V. (1998). Investigation od the effect of high hydrostatic pressure in the Maillard reaction. In: O'Brien, John *(Ed.). Proceedings of Sixth International Symposium "The Maillard Reaction" 27-30 July. 1997,* London. Cambridge, Royal Society of Chemistry Information Services.

Höhne, G.W.H.; Hemminger, W.F. Flammersheim, H.-J. (2003). *Differential Scanning Calorimetry*. Second Edition. Springer-Verlag, Berlin [u.a.].

Iglesias, H.; Chirife, J. (1976). B.E.T Monolayer values in dehydrated foods and food components. *Lebensmittel-Wissenschaft und –Technologie,* 9, 107-113.

Ike, Y. *et.al*. (2007). Complex heat capacity of non-Debye process in glassy glucose and fructose . *Fluid Phase Equilibria, 256 (1-2),* 123-126.

Ireks-Arkady, G. (1991). Verfahren zur Herstellung eines dunklen zum Färben geeigneten Lebensmittels und dessen Verwendung. *Patentnr. DE 4016314A1,* 28.11.1991, Deutschland.

ISO 13320-1. (2000). Particle size analysis - Laser difraction methods - Part I: General principles.

Kappler, P. (2003). *Partikelbildung und Morphologie bei der Hochdruck-mikronisierung gashaltiger Lösungen.* Bochum, Univ., Diss.

Kawashima, K.; Itoh, H.; Chibata, I. (1977). Antioxidant activity of browning products prepared from low molecular carbonyl compounds and amino acids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry, 25,* 202-204.

Kessler, H. (1996). *Lebensmittel-und Bioverfahrenstechnik - Molkereitechnologie.* Verlag A. Kessler, Freising-Weihenstephan.

Khalil, A. *et al.* (2000). Influence of malt on rheological and baking properties of wheat-cassava composite flours. *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie, 33,* 159-164.

Kilzer, A. (2003). *Herstellung von Feinpulvern aus hochviskosen Polymerschmelzen mit Hochdrucksprühverfahren.* Bochum., Univ., Diss. [erschienen 2004].

Kirk, R.; Sawyer, R.; Egan, H. (1996). *Analisis de los Alimentos de Pearson.* 2da. Edicion. Mexico.

Krinninger, K.-D. (1996). *Kohlendioxid, Kohlensäure, CO2: Herstellung, Verteilung, Anwendung*. Verl. Moderne Industrie, Landsberg/Lech (Die Bibliothek der Technik; 126).

Kroh, L. (1994). Caramelisation in food and beverages. *Food Chemistry*, 51, 373-379.

Kroh, L. (2008). *Maillard-Reaktion - Melanoidine*. TU-Berlin, Institut für Lebensmitteltechnologie und Lebensmittelchemie. URL: http://www.lmc.tu-berlin.de/?id=39648 [Stand: 10. 10. 2010].

Kröll, K. (1978). *Trockner und Trocknungsverfahren,* 2. neubearb. Auflage, Springer-Verlag, Berlin [u.a.].

Kukova, E. (2003). *Phasenverhalten und Transporteigenschaften binärer Systeme aus hochviskosen Polyethylenglykolen mit Kohlendioxid*. Bochum, Univ., Diss.

Labuza, T.; Kaanane, A.; Chen, J. (1985). Effect of temperature on the moisture sorption isotherms and water activity shift of two dehydrated food. *Journal Food Science*, 50 (2), 385-391.

Leal, O.; *et al.* (1995). Reversible adsorption of carbon dioxide on amine surface-bonded. *Inorganica Chimica Acta, 240,* 183-189.

Ledl, F. (1991). Der Abbau von reduzierenden Zuckern und Aminen bei der Maillard-Reaktion. *Zeitschrift für Ernährungswissenschaft*, 30 (1), 4-17.

Ledl, F.; Schleicher, E. (1990). Die Maillard Reaktion in Lebensmitteln und im menschilichen Körper: neue Ergebnisse zu Chemie, Biochemie und Medizin. *Angewandte Chemie, 102 (6*), 597- 626.

Lee, G-D.; Kwon, J-H. (1998). The use of response surface methodology to optimize the Maillard reaktion to produce melanoidines with high antioxidative and antimutagenic activities. *International Journal of Food Science and Technology*, 33 (4), 375-383.

Lerici, C. (1990). Early indicator of chemical - changes in foods due to enzymatic or non enzymatic browning reactions. 1:Study on heat treated model systems. *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie, 23 (4),* 289-294.

Linde. (2005). *Kohlendioxid*. Sicherheitshinweise. Umgang mit Kohlendioxid (CO2) URL: http://www.aquaspender.de/Downloads/Kohlendioxid%20Daten%20und%20Sicherheit.pdf [Stand: 15.06.2010]

Littel, R.; Versteeg, G.; Van Swaaij, W. (1991). Kinetics of CO_2 with primary and secondary amines in aqueous solutions-I. zwitterion deprotonation kinetics for DEA and DIPA in aqueous blends of alkanolamines. *Chemical Engineering Science, 47 (8),* 2027-2035.

Mahler, K. (1964). Bestimmung der Restfeuchte über Gleichgewichtsdampfdruck und Sorptionsisotherme. *Chemie Ingenieur Technik*, 36 (5), 461-463.

Malvern Intruments. (1999). *Mastersizer 2000 - ein standarisiertes System zur Partikelanalyse,* Produkt Information. Malvern Instruments.

Manzocco, L.; *et al*. (2001). Review of non-enzymatic browning and antioxidant capacity in processed foods. *Trends in Food Science & Technology,* 11 (9-10), 340-346.

Martinez, J. (Ed.) (2007). *Supercritical Fluid Extraction of Nutraceuticals and Bioactive Compounds.* CRC Press. Boca Raton, Fla. [u.a.].

Masters, K. (1991). *Spray Drying Handbook,* 5th Edition. Longman Scientific & Technical. Harlow, Essex.

Mathlouthi, M.; Roge, B. (2003). Water vapour sorption isotherms and the caking of food powders. *Food Chemistry,* 82 (1), 61–71.

Matissek, R; Steiner, G. (2006). *Lebensmittelanalytik: Grundzüge, Methoden , Anwendungen.* 3., vollst. überarb. Aufl. Springer-Verlag, Berlin [u.a.].

MEBAK. (1997). *Brautechnische Analysenmethoden Band I.* 3. Auflage. Selbstverlag der MEBAK, Freising-Weihenstephan.

MEBAK. (1993). *Brautechnische Analysenmethoden Band II.* 3. Auflage. Selbstverlag der MEBAK, Freising-Weihenstephan.

MEBAK (1996). *Brautechnische Analysenmethoden Band III. 2.* Auflage. Selbstverlag der MEBAK, Freising-Weihenstephan.

Meterc, D.; Petermann, M.; Weidner, E. (2008). Drying of aqueous green tea extract using a supercritical fluid spray process. *The Journal of Supercritical Fluids, 45 (2), 253-259.*

Miao,S.; Roos, Y.H. (2004). Comparison of nonenzymatic browning kinetics in spray-dried and freeze-dried carbohydrate-based food model systems. *Journal of Food Science, 69 (7),* 322-331.

Miller, D. (1998). *Food Chemistry: A laboratory manual.* Wiley, New York [u.a.].

Mori, M. (2003). Effects of pH on the formation of volatile products in non-enzymatic browning of maltose. *Food Science and Technology Research*, 10 (1). 60-64.

Nelson, K.; Labuza, T. (1992). Relationship between water and lipid oxidation rates, In: *Saint Angelo, Allen J. (Ed.): Lipid Oxidation in Food*. ACS symposium series; 500, ACS. Washington, DC, 93-103.

Okazaki, T. *et al.* (2001). Effect of combination of heating and pressurization on browning reaction of Glucose-Glycine solution and white sauce. *Food Science and Technology Research,* 7 (4), 285-289.

Oschmann, D. (2010). *Braulexicon.de*. URL: http://www.braulexikon.de [Stand: 28.07.2010].

Palzer, S. (2000). *Anreichern und Benetzen von pulverförmigen Lebensmitteln mit Flüssigkeiten in diskontinuierlichen Mischaggregaten.* München, TU München, Univ., Diss.

Pham, M. (2007). *Lösungsmittelabtrennung und Pulverisierung von Polymer lösungen mit dem PGSS-Drying Verfahren*. Bochum, Univ., Diss.

Pollak, S. (2009). *Herstellung pulverförmiger Komposite aus Polybutylenterephthalat nach einem Hochdrucksprühverfahren.* Bochum, Univ., Diss.

Renner, M., Weidner, E., Brandin, G. (2009). High-pressure carbon dioxide tanning. *Chemical Engineering Research and Design,* 87 (7), 987-996.

Richter, A. (2008). *Herstellung von Malzextrakt*. Persönliche Mitteilung. Abteilung Qualitätssicherung, Firma Weyermann, Bamberg.

Rischbieter, E.; Schumpe, A. (1996). Gas solubilities in aqueous solutions of organic substances. *Journal of Chemical Engineering Data*, 41 (4), 809-812.

Römpp. (2010). *Kohlendioxid*. Römpp Online Enzyklopedie, Thieme-Verlag, Stuttgart. URL: http://www.roempp.com [Stand:15.06.2010].

Santanu, B.; Shivhare, U.S.; Mujumdar, A.S. (2006). Models for sorption isotherms for foods: A review. *Drying Technology, 24 (8),* 917-930.

Schöffski, K. (2000). Die Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Titration. *Chemie in unserer Zeit, 34 (3)*, 170 – 175.

Schramm, G. (2002). *Thermo Haake Rheologie - Einführung in Rheologie und Rheometrie,* Thermo Haake GmbH, Karlsruhe

Schulze, D. (2006). *Pulver und Schüttgüter: Fließeigenschaften und Handhabung.* Springer-Verlag, Berlin [u.a.].

Schurz, L. (1972). Viskositätsmessungen an Hochpolymeren. Berliner Union - Verlag, Stuttgart [u.a.].

Sektkellerei Schloß Wachenheim (2005). Gärungsgetränk. *Patentnr. DE 202004020329U1,* 07.04.2005, Deutschland.

Sengespeik, A. (2008). *Sprühtrocknung.* Persönliche Mitteilung Geschäftsfeld Spezialwerkstoffe. Fraunhofer UMSICHT.

Setaram. (2008). *Setaram Instrumentation, Bedienungsanleitung DSC 131 Evo,* Putting into Service Applications.

Severini, C. (2002). Effect of high pressure on olive oil oxidation and the Maillard Reaction in model and foods systems. *Italian Journal of Food Science, 14 (3)*, 225-234.

Sommer, K. (2000). 40 Jahre Darstellung von Partikelgrößenverteilungen- und immer noch falsch?. *Chemie Ingenieur Technik, 72 (8),* 809-812.

Sovani, S.D.; Sojka, P.E; Lefebvre, A.H. (2001). Effervescent atomization. *Progress in Energy and Combustion Sciene, 27,* 483-521.

Span, R. (1993). *Eine neue Fundamentalgleichung für das fluide Zustandsgebiet von Kohlendioxid bei Temperaturen bis zu 1100 K und Drücken bis zu 800 MPa.* (Forschritt-Berichte VDI: Reihe 6, Energieerzeugung; 285). VDI-Verlag, Düsseldorf. Zugl.: Bochum, Univ., Diss.

Stamag. (2004). Backmittel für Weizengebäck. Stamag Stadlauer Malzfabrik GmbH *Patentnr. DE202004004368U1*, 24.06.2004, Österreich.

Sudbrock, F. (2008). Studienarbeit: *Untersuchung des Einflusses der thermischen Behandlung auf die Farbe von Malzextrakt.* Ruhr Universität Bochum.*)

Sugimura, T. (1985). Carcinogenity of mutagenic heterocyclic amines formed during the cooking process. *Mutation Research, 150,* 33-41.

Takenouchi, S.; Kennedy, G. (1964). The binary system H_2O/CO_2 at high temperatures and pressures. *American Journal of Science, 262,* 1055-1074.

Tamaoka, T. (1991). High pressure effect on Maillard Reaction. *Agricultural and Biological Chemistry, 55 (8)*, 2071-2074.

Thermo Haake. (2001). *Thermo Haake, Betriebsanleitung Software Rheo Win Pro.*

Ude, J.; Koch, M. (2002). *Die Zelle: Atlas der Ultrastruktur*, 3. Auflage, Spektrum Akademischer Verl., Heidelberg [u.a.].

U-Wageningen (2010). *Food-Info. URL:* http://www.food-info.net/uk/colour/browning.htm [Stand: 08.06.2010].

Vásquez, G. *et al*. (1994). Solubility of CO_2 in aqueous solutions of saccharose, glucose, fructose, and glycerin. *Journal of Chemical Engineering Data,* 39, 639-642.

Vega, A.; Lara, E.; Lemus, R. (2006). Isotermas de adsorcion en harina de maiz (Zea mays L). *Ciencia y Tecnologia de Alimentos*, 26 (4), 2-13. URL: http://www.scielo.br/pdf/cta/v26n4/16.pdf [Stand 25.06.2010].

Wagner, W. (2006). *Thermofluids; interactive software for the calculation of thermodynamic properties for more than 60 pure substances,* CD-ROM, Springer-Verlag, Berlin [u.a.].

Weidner, E. (2009). High pressure micronization for food applications. *The Journal of Supercritical Fluids,* 47 (3), 556-565.

Weissheimer. (1991). Verfahren für die Herstellung eines Malzproduktes für Lebensmittel, insbesondere für die Bierherstellung und nach diesem Verfahren hergestelltes Malzprodukt. Friedrich Weissheimer Malzfabrik. *Patentnr. DE 3928274A1*, 28.02.1991, Deutschland.

Weyermann. (2010). *Malzextrakt*. URL: http://www.weyermann.de [Stand: 25.07.2010].

Willmes. (2007). *Taschenbuch Chemische Substanzen.* 3. Auflage. 3., vollst. überarb. und erw. Aufl. Harry Deutsch-Verlag, Frankfurt am Main.

Wittmann, R.; Eichner, K. (1989). Nachweis von Maillard Produkten in Malzen, Bieren und Braucouleuren. *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -Forschung,* A, 188 (3), 212-220.

Xu, HG.; *et.al.* (2010). Effect of pressure in the Maillard reaktion between Ribose and Cysteine in supercritical carbon dioxide. *Czech Journal of Food Science., 28 (3),*192-201.

Xu, HG, *et al*. (2009). Impact of high temperature on the Maillard reaction between Ribose and Cysteine in supercritical carbon dioxide. *Food Science and Biotechnology,* 18 (1), 66-72.

Yamaguchi, N.; Koyama, Y.; Fujimaki, M. (1981). Fractionation and antioxidative activity of browning-reaction-products between deuterium-xylose and glycine. *Progress in Food and Nutrition Science, 5 (1-6), 429-439.*

YARA. (2010). YARA Industrial GmbH, Bad Hönningen. URL: http://www.yara.de [Stand:18.07.2010].

Zimontkowski, S. (2006). *Sprühtrocknung von Proteinen - Untersuchungen der Einflussgrößen auf die Partikelmorphologie und Verbesserung der Dispergierbarkeit mittels Partikeldesign*. Bonn, Univ., Diss., [Online-Ressource].

Zöllner, J. (2010). Projektarbeit: *Untersuchung des Einflusses verdichteter Gase auf die Maillard-Reaktion*. Ruhr Universität Bochum.*)

Mit *) gekennzeichnete Arbeiten wurden im Rahmen dieser Dissertation von der Verfasserin betreut.

9 Anhang

9.1 Tabellen

Tab. 9.1: nachgewiesene Zucker und Aminosäuren in Malz, Würze und Bier (Wittmann, 1986)

	Malz → Maischen Läutern	Pfann-vollwürze 225 hl	→ Kochen: 90 Min. 100°C	Anschlagwürze 16 kg Malz/hl 200 hl	→ Gärung	Jungbier 18 kg Malz/hl	→ Lagerung	Bier aus Lagertank	
E_{420nm}		0,46		0,65		0,48		0,49	
Zucker	g/100g	g/100ml		g/100ml		mg/100ml		mg/100ml	
Fru	0,3	0,14	328%	0,15	313%	14	26%	7	13%
Glc	2,52	0,93	259%	1,01	251%	7	2%	7	2%
Sacch	3,06	0,2	46%	0,22	45%	0	0%	0	0%
Mal	6,18	5,61	0%	6,25	632%	61	5%	58	5%
Imal	0,26 mg/100g	0,028	6%	0,033	79%	42	90%	36	77%
Innosit	23	(+)		(+)		5	121%	5	121%
Aminosäure	mg/100g	mg/100ml		mg/100ml		mg/100ml		mg/100ml	
Gly	15	3,7	173%	4,1	171%	4,6	170%	4,4	163%
aAla	54	11,9	155%	13,1	152%	12,8	132%	13	134%
Val	66	14,6	156%	17	161%	13,5	114%	13,6	114%
Leu	77	20,3	185%	22,5	179%	8,5	61%	8,7	63%
Ile	45	9,2	144%	10,2	142%	5,2	64%	5,2	64%
Pro	273	49	126%	53,6	123%	49	100%	50,6	103%
Asp	40	7,4	130%	8,2	128%	2,9	40%	2,8	39%
Asn	40	7,3	128%	8,1	127%	2,9	40%	2,8	39%
Glu	57	9,4	116%	10,3	113%	5,2	51%	5,6	55%
Gln	164	9,6	41%	3,1	12%	0,7	2%	0,7	2%
Ser	41	8,3	142%	9,4	143%	0,3	4%	0,4	5%
Thr	35	7,8	157%	9,2	164%	0,2	3%	0,2	3%
Phe	73	14,8	143%	15,7	134%	11,9	91%	12,1	92%
Tyr	75	12,4	116%	13,4	112%	10,1	75%	10,3	76%
Cystin	24	2,5	73%	-	0%	-	0%		0%
Met	18	4,4	172%	4,5	156%	0,8	25%	0,8	25%
Aminobuttersäure	26	7,9	214%	8,4	202%	8,4	179%	8,6	184%
Lys	46	12,8	196%	13,4	182%	-	0%		0%
His	41	8	137%	7,9	120%	5,6	76%	6,1	83%
Trp	29	5,1	124%	5,5	119%	4,4	84%	4,4	84%
Arg	66	14,9	159%	15,7	149%	3,2	27%	3,2	27%
Amadori-Verbindungen	mg/100g	mg/100ml		mg/100ml		mg/100ml		mg/100ml	
Fru-Gly	1,5	0,23	108%	0,22	92%	0,25	93%	0,26	96%
Fru-Ala	5,5	0,8	102%	0,76	86%	0,78	79%	0,77	78%
Fru-Val	13,2	1,21	64%	0,93	44%	1,03	43%	1,03	43%
Fru-Leu	13,9	1,52	77%	1,27	57%	1,31	52%	1,4	56%
Fru-Ile	8,7	0,79	64%	0,69	50%	0,73	47%	0,59	38%
Fru-Pro	5,7	0,75	93%	0,48	53%	0,52	51%	0,53	52%
Fru-Glu	13,7	(+)	-	-	-	-	-	-	-
Fru-Ser	6,6	0,58	62%	0,5	47%	0,51	43%	0,53	45%
Fru-Thr	5,4	0,5	65%	0,33	38%	0,37	38%	0,35	36%
Fru-A-Aminobitter	9,6	1,13	83%	0,8	52%	0,79	46%	0,75	43%
Summe	83,8	7,51	63%	5,98	45%	6,29	42%	6,29	41%
ohne Fru-Glu	70,1		75%		53%		50%		49%

Die Prozentangaben beziehen sich auf die im Malz gefundenen Konzentrationen der einzelnen Verbindungen (=100%). Der Berechnung des Prozentsatzes in den Würzen und Bieren wurden die vom Hersteller angegebenen Werte über die eingesetzten Malzmengen zugrunde gelegt.

Tab. 9.2: Versuchsdaten zur Abb. 4.7: Korrelation zwischen Brechungsindex und Trockenmasseanteil

Trockenmasseanteil [Gew.-%] ±0,2	Brechungsindex [-] ± 0,0005
0,0	1,3324
4,6	1,3393
7,2	1,3431
8,8	1,3458
10,3	1,3482
11,8	1,3503
13,2	1,3527

Tab. 9.3: Versuchsdaten zur Abb. 4.10: Farbgerade für verschiedene Verdünnungen im Malzextrakt abhängig von der Lagerdauer (links), Farbänderung bei 13°B in Abhängigkeit der Lagerdauer

Januar 2008		Januar 2009		Juli 2009	
°Brix [-] ± 0,2	Farbe [EBC] ± 0,2	°Brix [-] ± 0,2	Farbe [EBC] ± 0,2	°Brix [-] ± 0,2	Farbe [EBC] ± 0,2
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
3,0	6,8	3,1	5,3	4,6	12,1
3,9	8,7	6,1	10,6	7,2	18,9
5,0	11,0	9,1	16,6	8,8	23,3
5,9	13,7	12,1	21,4	10,3	28,1
7,0	15,5	15,1	28,2	11,8	31,9
7,9	18,9	18,2	32,9	13,2	35,7
9,0	20,6				
9,9	22,6				
11,0	26,4				
12,0	27,8				
13,0	30,9				
13,9	32,7				
15,0	36,2				

Tab. 9.4: Versuchsdaten zur Abb. 6.7: Zusammensetzungen der koexistierenden Phasen der Systeme Malzextrakt/CO_2 und Wasser/CO_2

Malzextrakt - CO_2								
Gasphase								
	60°C		80°C		100°C		120°C	
Druck [bar]	CO_2 [Gew.-%]	Std. Abw.	CO_2 [Gew.-%]	Std. Abw.	CO_2 [Gew.-%]	Std. Abw.	CO_2 [Gew.-%]	Std. Abw.
50	99,51	0,03	99,63	0,18	99,21	0,03	99,24	0,19
100	99,62	0,25	99,56	0,29	99,55	0,03	99,40	0,18
150	99,50	0,20	99,45	0,06	99,46	0,13	99,33	0,12
200	99,47	0,15	99,34	0,15	99,34	0,19	99,24	0,14
250	99,43	0,19	99,31	0,11	99,27	0,03	99,20	0,20
300	99,36	0,19	99,31	0,01	99,18	0,07	99,17	0,10
Flüssigphase								
50	1,14	0,14	1,22	0,14	1,37	0,13	1,83	0,19
100	1,68	0,07	1,75	0,05	2,04	0,28	2,21	0,33
150	1,94	0,17	2,01	0,28	2,24	0,31	2,76	0,34
200	2,13	0,09	2,15	0,33	2,42	0,26	3,31	0,14
250	2,21	0,07	2,44	0,18	2,64	0,15	3,57	0,09
300	2,61	0,27	2,84	0,48	3,09	0,55	3,92	0,15

Tab. 9.5: Versuchsdaten zur Abb. 6.8: Zusammensetzungen der Gasphase der Systeme Malzextrakt/CO_2 und Glucose/Wasser/CO_2

Malzextrakt - CO_2						
T [°C]	Druck [bar]	Zeit [h]	Flüssigphase		Gasphase	
			CO_2 [Gew.-%]	Std. Abw.	CO_2 [Gew.-%]	Std. Abw.
120	200	1	2,39	0,12	99,78	0,02
120	200	2	2,91	0,08	99,85	0,05
120	200	4	3,00	0,10	99,78	0,01
120	200	24	3,05	0,15	99,88	0,08
Glucose - H_2O - CO_2						
120	200	2	2,19	0,06	99,91	0,07
120	200	24	3,21	0,08	99,55	0,42
120	100	2	1,80	0,01	99,15	0,66
80	100	2	1,29	0,03	99,89	0,09
80	200	2	1,60	0,14	99,32	0,19

Tab. 9.6: Versuchsdaten zur Abb. 6.11: Viskosität von Malzextrakt/CO2 bei verschiedenen Drücken und Temperaturen

Malzextrakt - CO_2								
	60°C		80°C		100°C		120°C	
Druck [bar]	µ [mPa·s]	Std. Abw.	µ [mPa·s]	Std. Abw.	µ [mPa·s]	Std. Abw.	µ [mPa·s]	Std. Abw.
1	283	25	162	4	51	11	9	2
50	156	44	72	1	19	4	8	2
100	142	53	68	2	19	2	7	2
150	164	76	74	3	22	7	6	1
200	168	41	79	3	26	1	6	3
250	188	130	83	1	24	5	-	-
300	207	44	86	2	-	-	-	-

Tab. 9.7: Versuchsdaten zur Abb. 6.12: EBC-Werte in Abhängigkeit von Erhitzungsdauer und -temperatur

Zeit [min]	Temperatur [°C]					
	60°C		80°C		90°C	
	EBC	Std. Dev.	EBC	Std. Dev.	EBC	Std. Dev.
0	22,9	0,5	22,8	0,6	22,3	1,0
30	23,0	0,9	24,3	0,7	26,5	0,6
60	23,2	0,7	25,3	0,4	29,9	0,7
90	23,4	0,9	27,1	0,9	35,3	0,8
120	23,6	0,8	28,0	1,0	39,3	0,9
180	23,8	0,8	31,4	0,9	50,5	1,1

Tab. 9.8: Versuchsdaten zur Abb. 6.63: Antioxidative Aktivität in Abhängigkeit der Farbe bzw. der thermischen Behandlung.

PGSS Versuch Nr.	Farbe [EBC] ±0,2	ARP [%] ± 1
flüssiges Malextrakt	30,9	60
5	26,8	56
8	52,7	77
11	35,0	68
23	25,3	55
24	28,5	57
29	25,2	53
32	31,0	55

Tab. 9.9: Versuchsdaten zur Abb. 6.16: TBZ-Werte in Abhängigkeit von der Farbe für verschiedene thermisch behandelte Proben

PGSS Versuch	Farbe [EBC] ±0,2	TBZ	TBZ Std. Abw.
5	26,8	154	7
8	52,7	283	4
11	35,0	186	8
23	25,3	140	4
24	28,5	169	6
29	25,2	131	7
32	31,0	157	8
46	28,4	153	1
47	25,0	141	4
48	26,2	140	4
50	27,9	152	6
51	31,9	188	8

Tab. 9.10: Versuchsdaten der Sprühtrocknungsversuche

	Sprühtrocknungsversuche								
Versuch Nr.	2	17	20	21	27	29	30	31	33
TS der Lösung [Gew.-%] ± 0,5	60	60	60	50	60	60	60	60	55
Sprührate [kg/h] ± 0,1	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
Zerstäubungsluft [Nm^3/h] ± 0,25	8	6	10	8	8	10	6	8	10
Zerstäubungsluft Nm^3h^{-1}/ kg Lösung	3,3	2,5	4,2	3,3	3,3	4,2	2,5	3,3	4,2
Trocknungsluft Eintrittstemp. [°C] ± 2	175	120	120	140	160	120	120	120	140
Tr.-Luftmenge [Nm^3/h] ± 0,5	86,3	86,3	86,3	86,3	86,3	86,3	86,3	101,2	86,3
Luftaustrittstemp. [°C] ± 1	91	85	72	81	103	78	82	82	89
Restfeuchtegehalt [Gew.-%] ± 0,05	1,9	4,22	3,17	3,68	3	4,29	-	2,75	2,66
Farbe - Pulver [EBC] ± 0,2	31,6	25,2	23,6	32,2	28,3	32,5	-	23,2	26,2
Farbe fl. Malzextrakt [EBC] ± 0,2	29,4	22,4	23,5	31,8	26,2	32,5	-	23	26,1
Farbveränderung [EBC]	2,2	2,8	0,1	0,4	2,1	0	-	0,2	0,1
Eiweiß [Gew.-%] ± 0,2	-	-	-	5,8	-	-	-	-	-
pH ± 0,2	-	-	-	5,2	-	-	-	-	5,2
ARP [%]	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fließfähigkeit [ffc] ± 0,2	-	-	2,5	-	-	-	-	-	-
Schüttdichte [kg/m^3] ± 5	575	-	620	-	608	546	-	748	552
Rütteldichte [kg/m^3] ± 10	859	-	938	-	846	814	-	944	856
Partikelgröße $d_{50,3}$ [µm] ± 1	27	16	27	19	33	13	-	74	21
span $(d_{90,3}-d_{10,3})/d_{50,3}$ [-]	-	-	5,7	5	9,5	4,4	-	-	4,1
Kompaktierung [qualitativ]	-	-	KK	-	GK	-	-	-	KK
Bemerkung	Pulver/ flüssig	Pulver	Pulver	Pulver	Pulver/ flüssig	Pulver	flüssig	flüssig	Pulver

Tab. 9.11: Versuchsdaten der PGSS-Trocknungsversuche

V Nr.	SGM	T_V [°C]	p_V [bar]	m_{CO2} [kg/h]	m_{Malz} [kg/h]	Düse [mm]	ME / Ø [mm]	$FS_{Malzextr.}$ [Gew.-%]	T_N [°C]	H_2O [Gew.-%]	EBC_{Pulver}	$EBC_{Malzext.}$	ΔEBC	ffc [-]
1	16	145	127	71,7	4,7	1,2	0	75	41	-	-	-	-	-
2	14	144	130	79,8	6,0	1,2	0	75	60	5,00	-	-	-	-
3	15	144	128	79,4	5,5	1,2	0	75	69	4,50	-	-	-	-
4	11	126	114	120,0	10,6	1,2	0	75	63	5,23	-	-	-	-
5	21	133	104	119,9	5,6	12,0	0	75	69	4,90	26,8	24,1	2,8	1,75
6	18	144	139	68,3	4,1	1,0	0	75	53	5,20	-	-	-	-
7	20	150	149	70,8	3,7	12,0	0	75	63	5,31	-	-	-	-
8	23	157	150	68,8	3,1	1,0	0	75	75	5,00	52,7	24,1	28,7	2,21
9	24	149	150	70,3	3,2	1,0	0	75	63	5,60	42,8	24,1	18,8	-
10	19	145	117	71,7	4,0	1,0	0	75	64	4,70	-	-	-	-
11	24	148	116	71,4	3,2	1,0	0	75	72	4,90	32,9	24,1	8,9	1,397
12	15	131	103	79,9	5,6	1,0	0	75	65	6,00	26,1	24,1	2,0	-
13	24	151	150	80,0	3,4	1,0	0	75	75	4,90	48,7	24,1	24,7	-
14	23	128	147	78,6	3,6	1,0	5ME/8	75	67	5,00	35,7	24,1	11,7	-
15	26	152	146	80,1	3,3	1,0	5ME/8	75	82	3,40	47,1	24,1	23,0	-
16	15	134	130	85,1	6,0	1,2	12ME/8	75	64	5,60	35,7	24,1	11,7	-
17	14	125	96	63,5	4,9	1,0	12ME/8	75	65	7,40	40,1	24,1	16,1	-
18	13	127	88	58,5	4,5	1,0	12ME/8	75	62	6,80	25,6	24,1	1,5	-
19	15	137	94	60,6	4,3	1,0	10ME/10	75	71	6,60	26,1	24,1	2,0	-
20	16	143	97	64,8	4,3	1,0	10ME/10	75	79	5,30	27,9	24,1	3,8	-
21	17	149	118	65,8	4,1	1,0	10ME/10	75	85	5,10	30,7	24,1	6,6	-
22	17	136	170	43,4	2,7	0,7	12ME/8	75	64	6,00	34,2	24,1	10,1	-
23	27	131	109	61,1	2,3	1,0	10ME/10	75	72	3,60	25,3	24,1	1,3	1,67
24	29	137	97	63,5	2,2	1,0	10ME/10	75	75	4,70	28,5	25,3	3,3	1,8
25	9	125	115	64,3	7,3	1,0	10ME/10	75	68	5,28	22,1	21,3	0,8	-
26	10	133	121	65,0	6,7	1,2	10ME/10	75	69	5,13	25,0	24,1	1,0	-
27	9	138	122	64,9	6,9	1,2	0	75	69	4,25	26,7	24,1	2,7	-
28	12	133	121	67,2	5,6	1,0	5ME/10	75	73	4,35	26,7	23,4	3,4	-
29	16	133	120	66,2	4,9	1,2	16ME/6	65	77	4,70	25,2	24,1	1,2	1,86
30	14	137	105	48,7	3,9	1,2	16ME/6	65	77	5,30	25,4	21,3	4,2	-
31	13	138	93	56,9	4,2	1,2	10ME/10	65	83	4,00	30,5	24,1	6,5	-
32	19	137	94	59,8	3,1	1,2	10ME/10	65	91	3,10	31,2	24,1	7,2	1,8
33	12	118	94	76,3	6,6	1,0	16ME/6	75	45	-	22,0	21,8	0,2	-
34	11	125	97	76,9	7,0	1,0	16ME/6	75	54	7,20	22,0	21,6	0,4	-
35	12	127	98	76,8	6,6	1,0	16ME/6	75	60	6,88	22,0	21,9	0,2	-
36	12	131	99	76,7	6,6	1,0	16ME/6	75	62	6,30	22,4	22,0	0,4	-

Fortsetzung der Tab. 9.11

$d_{(50,3)}$	SD [kg/m³]	RD [kg/m³]	Eiweiss [Gew.-%]	pH	REM	Kompak-tierung	Feuchte-aufnahme	verg.Zucker [g/l]	Tg [°C]	ARP [%]	TBZ [-]	Beurteilung	V Nr.
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	flüssig	1
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Pul./Aggl.	2
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Pul./Aggl.	3
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Pul./Aggl.	4
18	141	297	5,5	5,1	X	BK	X	86	42	56	154	Pulver	5
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Pul./Aggl.	6
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Pul./Aggl.	7
25	170	306	5,5	5,1	X	BK	X	75,5	43	77	283	Pulver	8
73	142	260	-	-	X	BK	-	-	-	-	-	Pulver	9
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Pul./Aggl.	10
20	166	306	5,5	5,1	X	BK	X	79,2	41	68	186	Pulver	11
95	116	256	-	-	X	BK	-	-	-	-	-	Pul./Aggl.	12
16	117	250	-	-	X	BK	-	-	-	-	-	Pulver	13
50	120	242	-	-	X	BK	-	-	32	-	-	Pulver	14
19	138	291	-	-	X	GK	-	-	-	-	-	Pulver	15
46	138	255	-	-	X	BK	-	-	-	-	-	Pulver	16
197	200	311	-	-	-	BK	-	-	-	-	-	Pul./Aggl.	17
240	206	288	-	-	-	BK	-	-	-	-	-	Pul./Aggl.	18
109	146	267	-	-	X	BK	-	-	-	-	-	Pulver	19
149	152	303	-	-	X	BK	-	-	-	-	-	Pulver	20
157	157	307	-	-	X	KK	-	-	-	-	-	Pulver	21
11	70	175	-	-	-	BK	-	-	-	-	-	Pul./Aggl.	22
125	182	335	5,5	5,0	X	GK	X	-	-	55	140	Pulver	23
145	182	325	5,5	5,1	X	BK	X	-	38	57	169	Pulver	24
150	166	257	-	-	X	BK	-	-	-	-	-	Pulver	25
183	197	289	-	-	X	GK	-	-	32	-	-	Pulver	26
24	130	212	-	-	X	BK	-	-	-	-	-	Pulver	27
107	135	243	-	-	X	BK	-	-	38	-	-	Pulver	28
170	181	313	5,5	5,2	X	BK	X	81	-	53	132	Pulver	29
211	209	326	-	-	X	BK	-	-	-	-	-	Pulver	30
221	172	317	-	-	X	GK	-	-	-	-	-	Pulver	31
139	207	287	5,5	5,4	X	BK	X	76,8	-	55	157	Pulver	32
-	-	-	-	-	-	---	-	-	-	-	-	flüssig	33
-	-	-	-	-	-	---	-	-	-	-	-	flüssig	34
-	-	-	-	-	-	---	-	-	-	-	-	flüssig	35
-	-	-	-	-	-	---	-	-	-	-	-	flüssig	36

Fortsetzung der Tab. 9.11

V Nr.	SGM	Tv [°C]	pv [bar]	m_{CO2} [kg/h]	m_{Malz} [kg/h]	Düse [mm]	ME / ø[mm]	$FS_{Malzextr.}$ [Gew.-%]	T_N [°C]	H_2O [Gew.-%]	EBC_{Pulver}	$EBC_{Malzext.}$	ΔEBC	ffc [-]
37	12	132	105	77,3	6,7	1,0	16ME/6	75	63	6,28	22,0	22,0	0,0	-
38	12	138	103	77,2	6,3	1,4	16ME/6	75	70	5,56	23,0	22,1	1,0	-
39	11	124	97	77,5	7,1	1,4	10ME/10	75	52	-	-	-	0,0	-
40	11	130	98	77,4	6,8	1,4	10ME/10	75	53	6,79	25,6	25,2	0,4	-
41	14	140	102	77,1	5,5	1,4	10ME/10	75	56	5,48	26,1	25,2	0,9	-
42	12	147	104	76,4	6,2	1,4	10ME/10	75	68	4,68	27,1	24,8	2,3	-
43	12	130	79	69,5	5,7	1,4	0	75	69	6,18	24,8	23,4	1,4	-
44	11	129	75	58,4	5,3	1,4	0	75	76	5,11	26,2	24,6	1,5	-
45	12	129	106	60,1	5,0	1,2	0	75	69	5,68	28,9	27,1	1,8	-
46	12	130	105	48,3	3,9	1,2	0	75	69	4,32	28,4	27,1	1,3	1,8
47	11	132	99	66,6	5,9	1,2	10ME/10	75	70	4,93	25,0	24,3	0,7	1,8
48	19	132	103	66,4	3,4	1,2	10ME/10	75	73	4,17	26,2	24,6	1,5	2
49	12	133	100	64,6	5,4	1,2	1ME/10	75	67	5,64	27,4	26,8	0,6	-
50	12	133	99	63,1	5,3	1,2	5ME/10	75	68	4,93	27,9	24,8	3,0	1,9
51	19	132	101	61,7	3,3	1,2	16ME/6	75	77	3,96	31,9	30,8	1,1	2,2
52	18	145	90	70,9	4,0	1,2	10ME/10	75	85	3,68	23,3	21,7	1,6	2,08
53	18	145	92	65,5	3,6	1,2	10ME/10	65	87	3,88	28,3	21,7	6,6	2,09
54	18	145	92	63,6	3,6	1,2	10ME/10	70	97	3,29	37,7	37,7	0,0	2,57
55	21	146	117	64,7	3,1	1,2	10ME/10	70	95	3,38	47,9	30,6	17,3	-
56	18	150	112	70,9	4,0	1,2	0	75	81	4,88	33,5	26,0	7,5	-
57	18	145	89	65,8	3,7	1,4	0	70	91	3,63	31,4	28,0	3,4	1,67
58	19	146	125	70,9	3,8	1,2	0	70	76	3,74	27,4	22,3	5,2	-
59	15	125	108	46,7	3,2	1,2	0	75	57	5,91	-	-	-	-
60	15	119	102	45,7	3,1	1,2	0	75	54	5,37	-	-	-	-
61	27	134	155	79,8	3,0	0,9	10ME/10	75	43	4,72	-	-	-	-
62	18	127	97	60,7	3,5	1,2	10ME/10	75	65	5,8	-	-	-	-
63	16	133	156	79,9	5,0	0,9	10ME/10	75	37	-	-	-	-	-
64	20	135	156	80,1	3,9	0,9	10ME/10	75	39	4,89	-	-	-	-
65	14	140	108	53,9	3,9	1,2	10ME/10	75	56	6,61	-	-	-	-
66	16	139	97	51,0	3,3	1,2	10ME/10	75	70	5,28	-	-	-	-
67	9	141	101	52,4	5,8	1,2	10ME/10	75	64	6,54	-	-	-	-
68	10	158	150	80,0	7,9	0,9	10ME/10	75	80	6,3	-	-	-	-
69	7	152	117	51,5	7,1	1,2	10ME/10	75	75	-	-	-	-	-
70	8	157	102	53,9	6,8	1,2	10ME/10	75	84	3,85	-	-	-	-
71	13	152	98	82,0	6,3	1,2	10ME/10	75	86	4,90	32,0	35,3	3,3	-

Fortsetzung der Tab. 9.11

$d_{(50,3)}$	SD [kg/m^3]	RD [kg/m^3]	Eiweiss [Gew.-%]	pH	REM	Kompak-tierung	Feuchte-aufnahme	verg.Zucker [g/l]	Tg [°C]	ARP [%]	TBZ [-]	Beurteilung	V Nr.
-	-	-	-	-	-	---	-	-	-	-	-	flüssig	37
170	208	302	-	-	X		-	-	-	-	-	Pulver	38
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	flüssig	39
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	flüssig	40
182	196	289	-	-	X	-	-	-	-	-	-	Pulver	41
60	169	283	-	-	X	-	-	-	-	-	-	Pulver	42
244	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Pul./Aggl.	43
284	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Pul./Aggl.	44
121	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Pulver	45
19	126	206	6,1	5,1	X	BK	X	-	-	-	153	Pulver	46
183	267	403	6	5,2	X	-	X	-	-	-	141	Pulver	47
56	199	306	6,2	5,2	X	BK	X	-	-	-	140	Pulver	48
177	-	-	-	-	-	-	---	-	-	-		Pul./Aggl.	49
65	212	317	6,2	5,2	X	BK	X	-	-	-	153	Pulver	50
194	231	370	6	5,1	X		X	-	-	-	188	Pulver	51
177	210	352	6,2	5,2	X	BK	X	-	-	-	113	Pulver	52
233	186	327	6,2	-	X	BK	X	-	-	-	-	Pul./Aggl.	53
314	258	394	6,1	-	X	KK	X	-	-	-	-	Pulver	54
132	177	350	-	-	X	GK	-	-	-	-	-	Pulver	55
194	154	284	-	-	X	BK	-	-	-	-	-	Pulver	56
230	191	323	6,3	-	X	BK	X	-	-	-	-	Pulver	57
52	138	222	-	-	X	GK	-	-	-	-	-	Pulver	58
134	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Pulver	59
33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Pulver	60
21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Pulver	61
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Pul./Aggl.	62
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Pul./Aggl.	63
11	-	-	-	-	X	-	-	-	-	-	-	Pulver	64
-	-	-	-	-	X	-	-	-	-	-	-	Aggl.	65
224	-	-	-	-	X	-	-	-	-	-	-	Pulver	66
283	-	-	-	-	X	-	-	-	-	-	-	Pulver	67
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	flüssig	68
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Pulver	69
235	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Pulver	70
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Pulver	71

Tab. 9.12: Versuchsdaten zur Abb. 6.80: Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit des Feuchtegehaltes des Malzextraktpulvers, experimentelle und nach Gordon & Taylor berechnete Werte

Verfahren	Salzlösung	Feuchtegehalt [Gew.-%]	Std. Abw.	Tg [°C]	Std. Abw.
PGSS V42	Ursprungsform	4,68	0,00	42,1	0,1
	LiCl (11,3% r.F.)	3,56	0,27	56,2	0,1
	Kaliumacetat (22,6% r.F.)	4,56	0,26	47,6	1,0
	Magnesiumchlorid (32,7% r.F.)	5,26	0,17	36,4	1,4
	Natriumiodid (38,2% r.F.)	7,04	0,45	18,5	0,0
	Kaliumcarbonat (43% r.F.)	8,08	0,18	13,6	0,6
	Natriumbromid (57,6% r.F.)	12,56	0,05	-6,9	1,4
Sprüh-trocknung V8	Ursprungsform	3,27	0,00	53,6	0,6
	LiCl (11,3% r.F.)	2,62	0,24	59,5	0,5
	Kaliumacetat (22,6% r.F.)	3,78	0,20	49,5	0,4
	Magnesiumchlorid (32,7% r.F.)	5,57	0,21	32,5	1,3
	Natriumiodid (38,2% r.F.)	6,75	0,06	25,5	1,2
	Kaliumcarbonat (43% r.F.)	7,88	0,00	16,0	0,6
	Natriumbromid (57,6% r.F.)	12,58	0,00	-10,3	1,2

Tab. 9.13: Messdaten zur Bestimmung der Sorptionsisothermen bei 25°C

	Feuchtegehalt [g H_2O / 100 g Trockensubstanz]									
Muster	PGSS V42		Sprühtrocknung V8		Glucose		Fruktose		Maltose	
r. F [%]	Mittelw.	Std. Abw.	Mittelw.	Std. Abw.	Mittelw.	Std. Abw.	Mittelw.	Std. Abw.	Mittelw.	Std. Abw.
11,3	3,27	0,07	2,99	0,02	9,23	0,08	0,26	0,01	5,43	0,02
22,6	4,78	0,06	3,93	0,02	9,25	0,01	0,27	0,01	5,45	0,01
32,8	5,55	0,20	5,89	0,02	9,27	0,00	0,29	0,01	5,60	0,00
38,2	7,57	0,02	7,24	0,08	9,29	0,17	0,29	0,01	5,45	0,02
43,0	8,58	0,14	8,84	0,01	9,29	0,03	0,31	0,00	5,84	0,02
52,9	9,95	0,35	9,63	0,43	9,26	0,00	0,29	0,01	5,84	0,01
57,6	12,50	0,15	12,40	0,00	9,29	0,17	11,63	0,02	5,49	0,16
68,9	16,64	0,07	16,58	1,37	9,34	0,01	20,40	2,98	5,86	0,05
75,3	19,72	0,06	19,57	1,07	9,45	0,00	30,57	1,30	5,88	0,05
84,3	26,86	0,43	26,86	0,60	9,56	0,00	41,19	1,80	5,99	0,13
93,6	36,29	0,70	37,32	0,33	9,61	0,02	56,90	2,57	6,37	0,26

Tab. 9.14: Messdaten zur Bestimmung der Sorptionsisothermen bei 65°C

	Feuchtegehalt [g H_2O / 100 g Trockensubstanz]									
Muster	PGSS V42		Sprühtrocknung V8		Glucose		Fructose		Maltose	
r.F [%]	Mittelw.	Std. Abw.	Mittelw.	Std. Abw.	Mittelw.	Std. Abw.	Mittelw.	Std. Abw.	Mittelw.	Std. Abw.
11	1,47	0,04	1,50	0,01	0,04	0,03	0,06	0,03	4,92	0,02
20	3,37	0,06	3,51	0,04	0,17	0,03	0,09	0,03	5,24	0,01
30	5,54	0,03	6,22	0,01	0,16	0,02	0,18	0,01	5,12	0,02
40	7,82	0,02	7,78	0,09	0,23	0,04	14,16	0,18	5,60	0,01
50	8,02	0,07	8,79	0,01	0,04	0,00	15,71	0,03	5,59	0,01
60	11,82	0,14	12,08	0,00	21,56	0,19	20,57	0,24	14,87	0,36
70	19,53	0,02	20,21	0,15	31,78	0,00	31,61	0,15	54,11	0,04
90	50,23	1,13	53,13	1,30	104,59	0,77	100,72	0,49	53,13	0,48

Tab. 9.15: Messdaten zur Bestimmung der Desorptionsisothermen bei 25°C

	Feuchtegehalt [g H_2O / 100 g Trockensubstanz]									
	PGSS V42		Sprühtrocknung V8		Glucose		Fructose		Maltose	
r. F [%]	Mittelw.	Std. Abw.	Mittelw.	Std. Abw.	Mittelw.	Std. Abw.	Mittelw.	Std. Abw.	Mittelw.	Std. Abw.
12,3	9,10	0,90	9,50	0,97	9,56	0,03	11,51	0,28	5,50	0,04
22,8	8,88	1,29	9,85	1,13	9,56	0,02	9,78	1,44	5,41	0,04
33,3	10,57	1,41	10,50	1,28	9,57	0,02	12,62	1,38	5,51	0,03
43,9	10,28	0,87	11,13	0,90	9,57	0,04	14,61	0,09	5,66	0,02
52,9	12,50	1,12	13,00	0,86	9,60	0,02	27,64	1,18	5,72	0,02
57,6	14,12	0,34	14,83	0,38	9,55	0,00	22,90	0,10	5,79	0,01
68,9	19,00	0,25	18,60	0,25	9,56	0,01	28,32	0,03	5,90	0,00
75,3	29,15	0,61	30,23	0,23	9,61	0,03	48,77	0,72	6,14	0,10
84,3	35,10	0,44	35,86	0,01	9,62	0,02	58,02	0,35	6,51	0,38
93,6	36,29	0,70	37,32	0,33	9,61	0,02	56,90	2,57	6,37	0,26

Tab. 9.16: Messdaten zur Bestimmung der Desorptionsisothermen bei 65°C

	Feuchtegehalt [g H_2O / 100 g Trockensubstanz]									
Muster	PGSS V42		Sprühtrocknung V8		Glucose		Fructose		Maltose	
r.F [%]	Mittelw.	Std. Abw.	Mittelw.	Std. Abw.	Mittelw.	Std. Abw.	Mittelw.	Std. Abw.	Mittelw.	Std. Abw.
11	0,00	0,11	0,00	0,01	1,31	1,59	0,30	0,38	4,09	0,09
20	0,00	0,12	0,42	0,03	3,35	1,30	2,62	0,22	4,99	0,11
30	1,26	0,08	1,76	0,06	6,47	0,59	5,48	0,11	6,03	0,11
40	3,46	0,03	3,89	0,00	10,54	0,01	9,28	0,01	7,73	0,05
50	6,90	0,01	7,39	0,03	15,30	0,04	14,20	0,13	10,77	0,30
60	11,82	0,14	12,08	0,00	21,56	0,19	20,57	0,24	14,87	0,36
70	18,37	0,13	18,58	0,04	31,74	0,26	31,69	0,06	22,16	0,01
90	50,23	1,13	53,13	1,30	104,59	0,77	100,72	0,49	53,13	0,48

9.2 Abbildungen

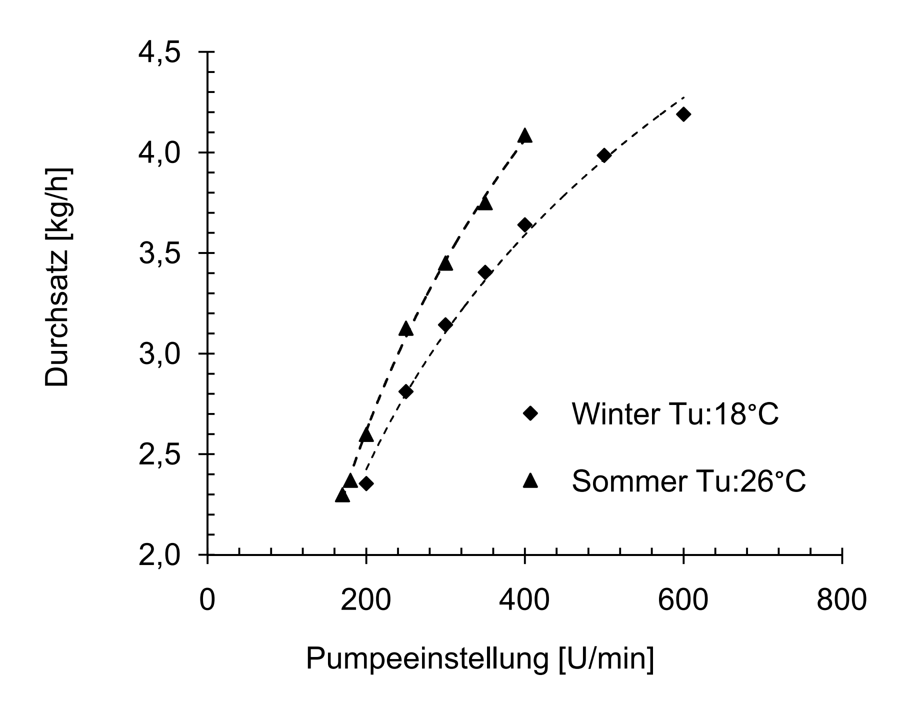


Abb. 9.1: Kalibrierung der Peristaltikpumpe mit einer Malzextraktlösung mit 60% Trockenmasseanteil bei unterschiedlichen Umgebungstemperaturen

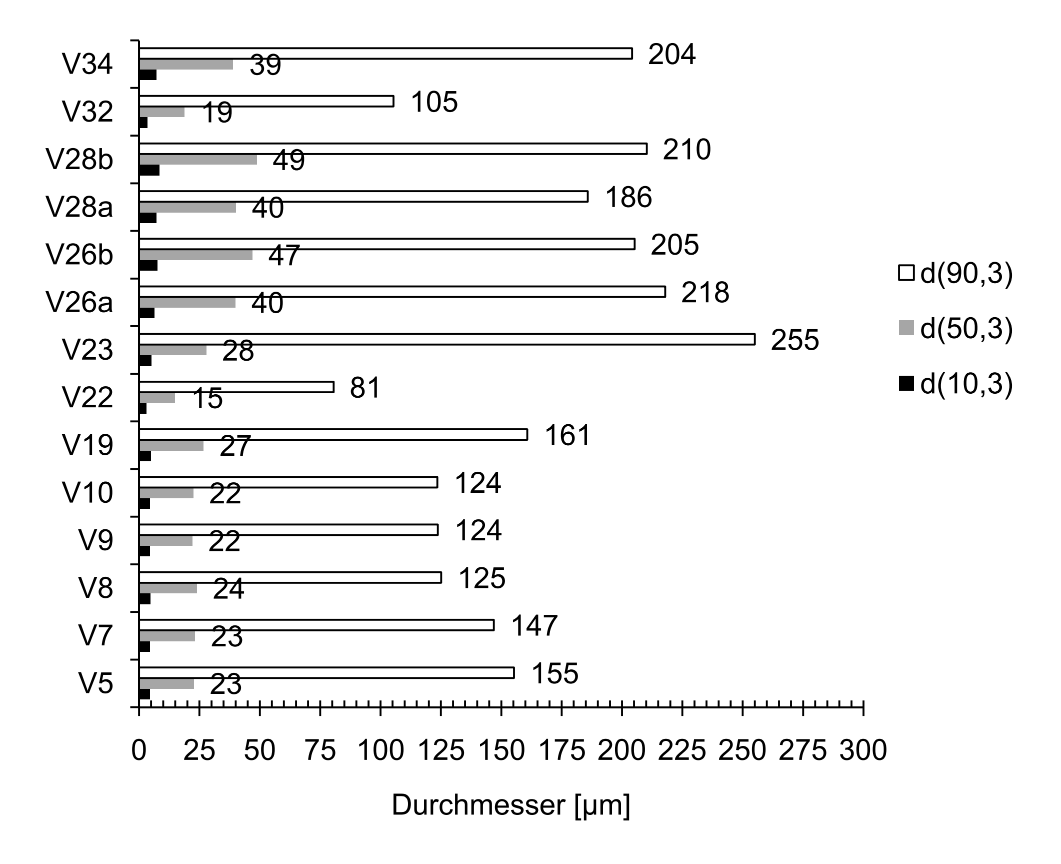


Abb. 9.2: Partikelgrößenverteilung der sprühgetrockneten Malzextraktpulver

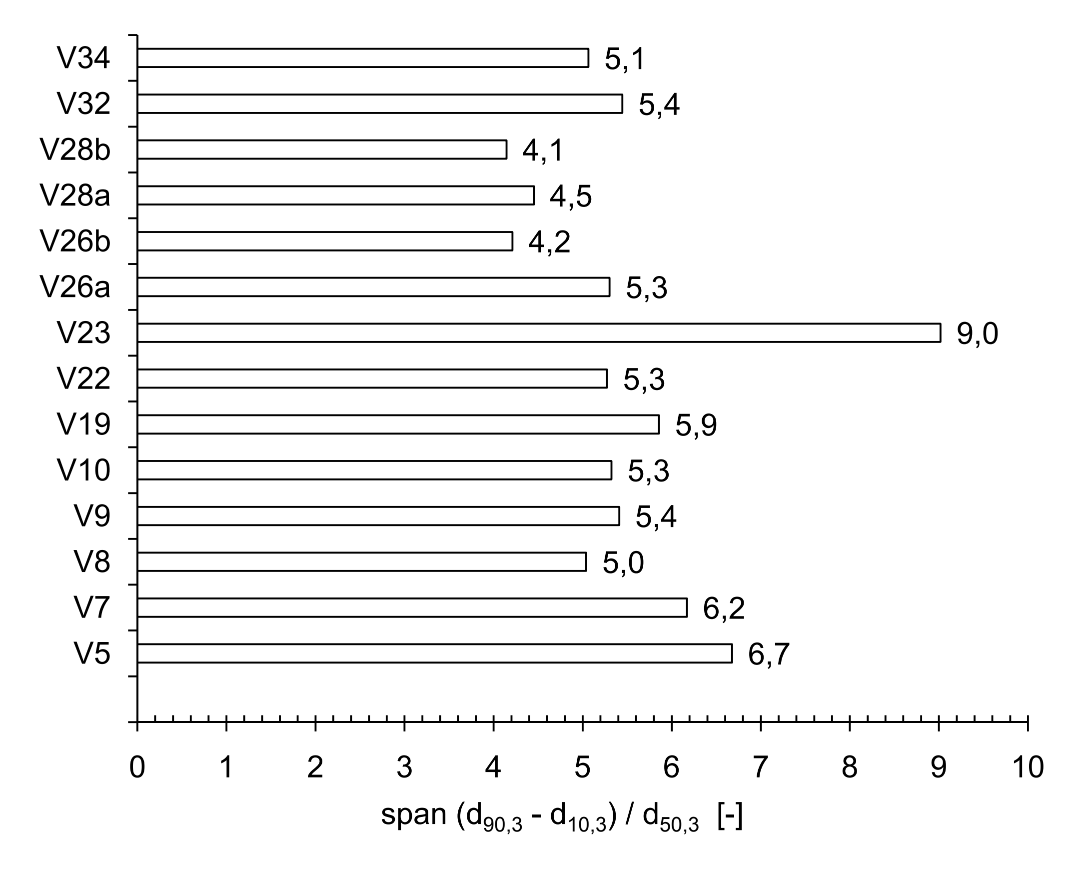


Abb. 9.3: Normierte Breite der Partikelgrößenverteilung „span" der Sprühtrocknungsversuche

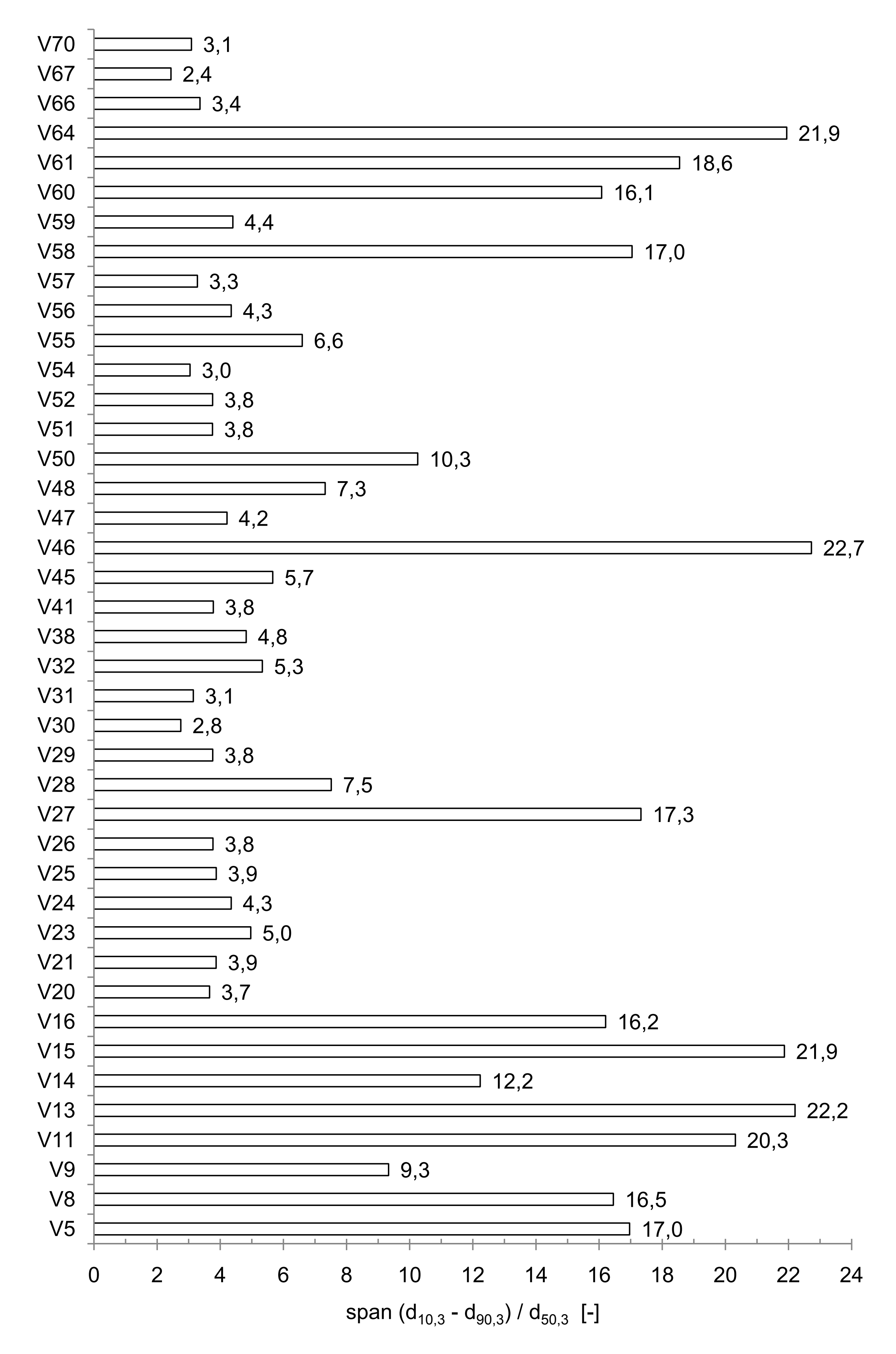


Abb. 9.4: Span der PGSS-getrockneten Malzextraktpulver

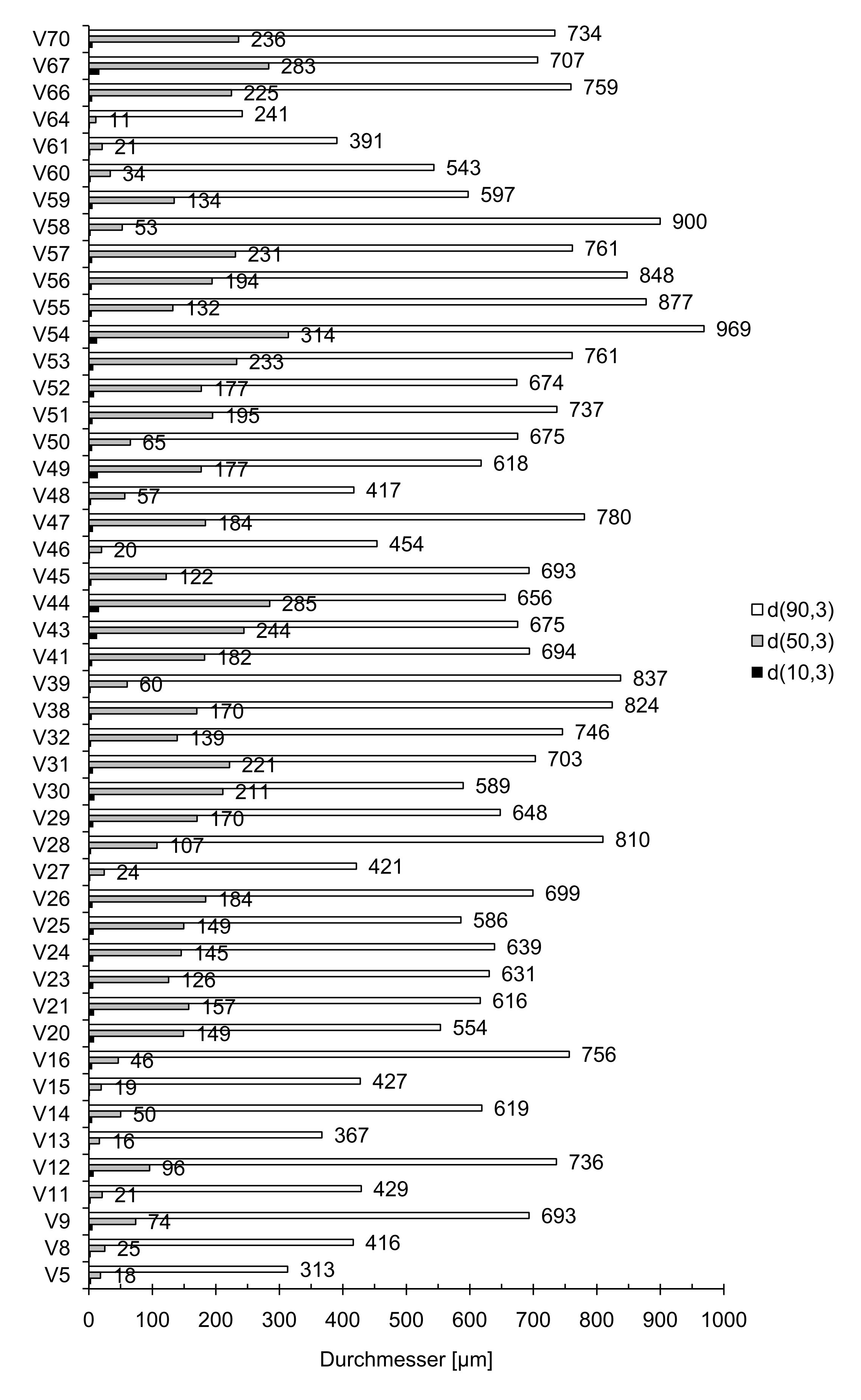


Abb. 9.5: Partikelgrößenverteilung der PGSS-getrockneten Malzextraktpulver

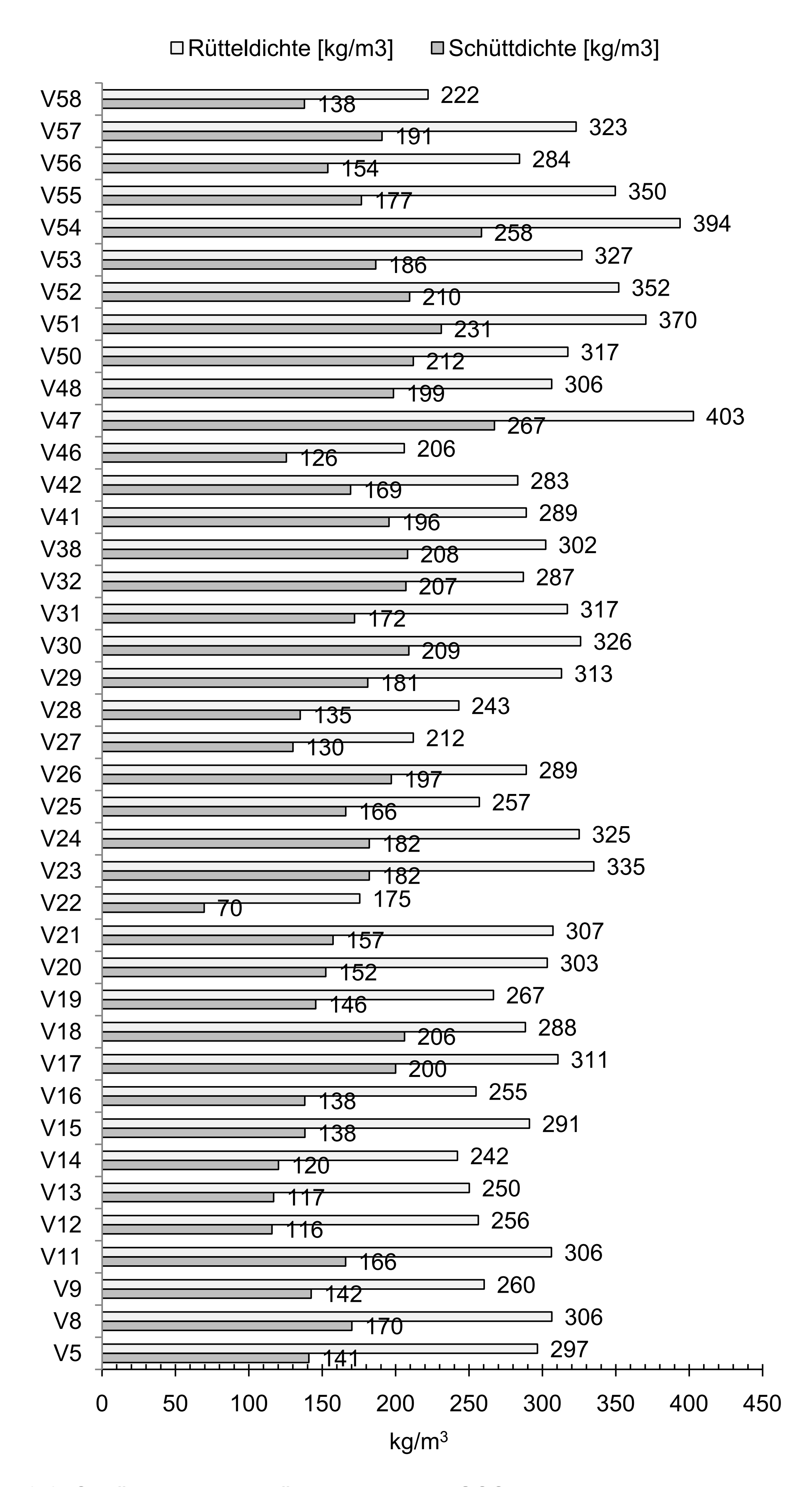
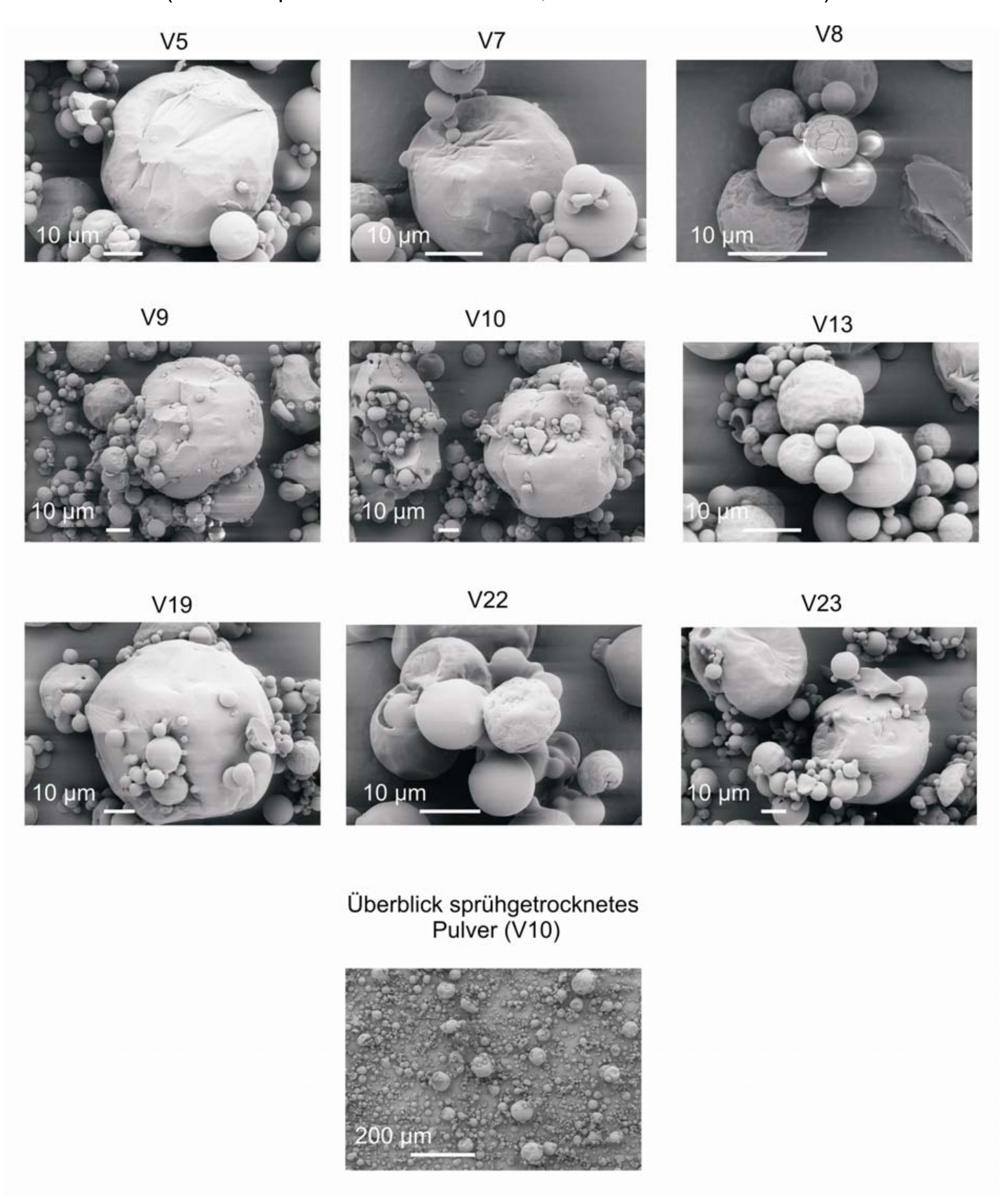


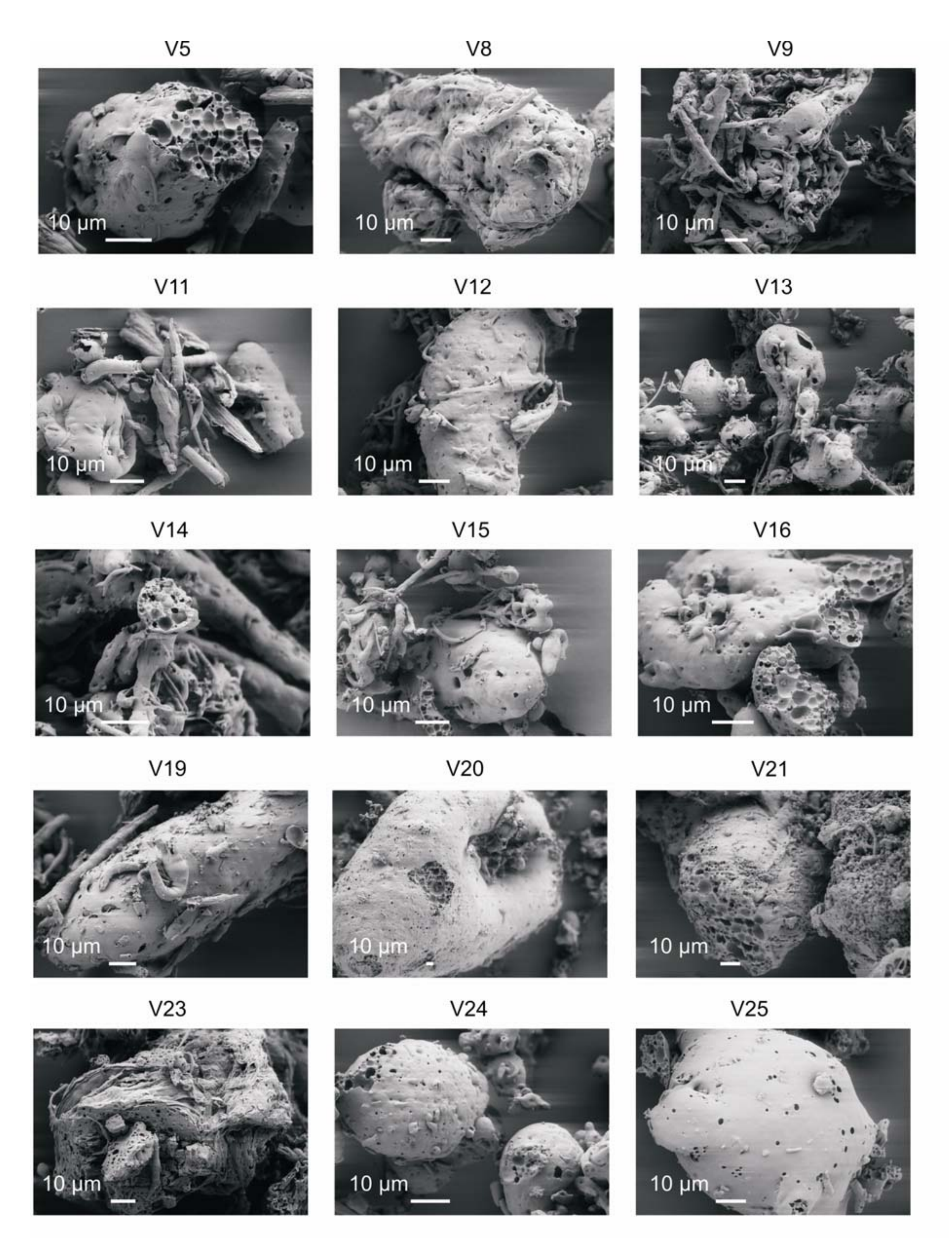
Abb. 9.6: Schüttdichte und Rütteldichte der PGSS-getrockneten Malzextraktpulver

9.3 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen

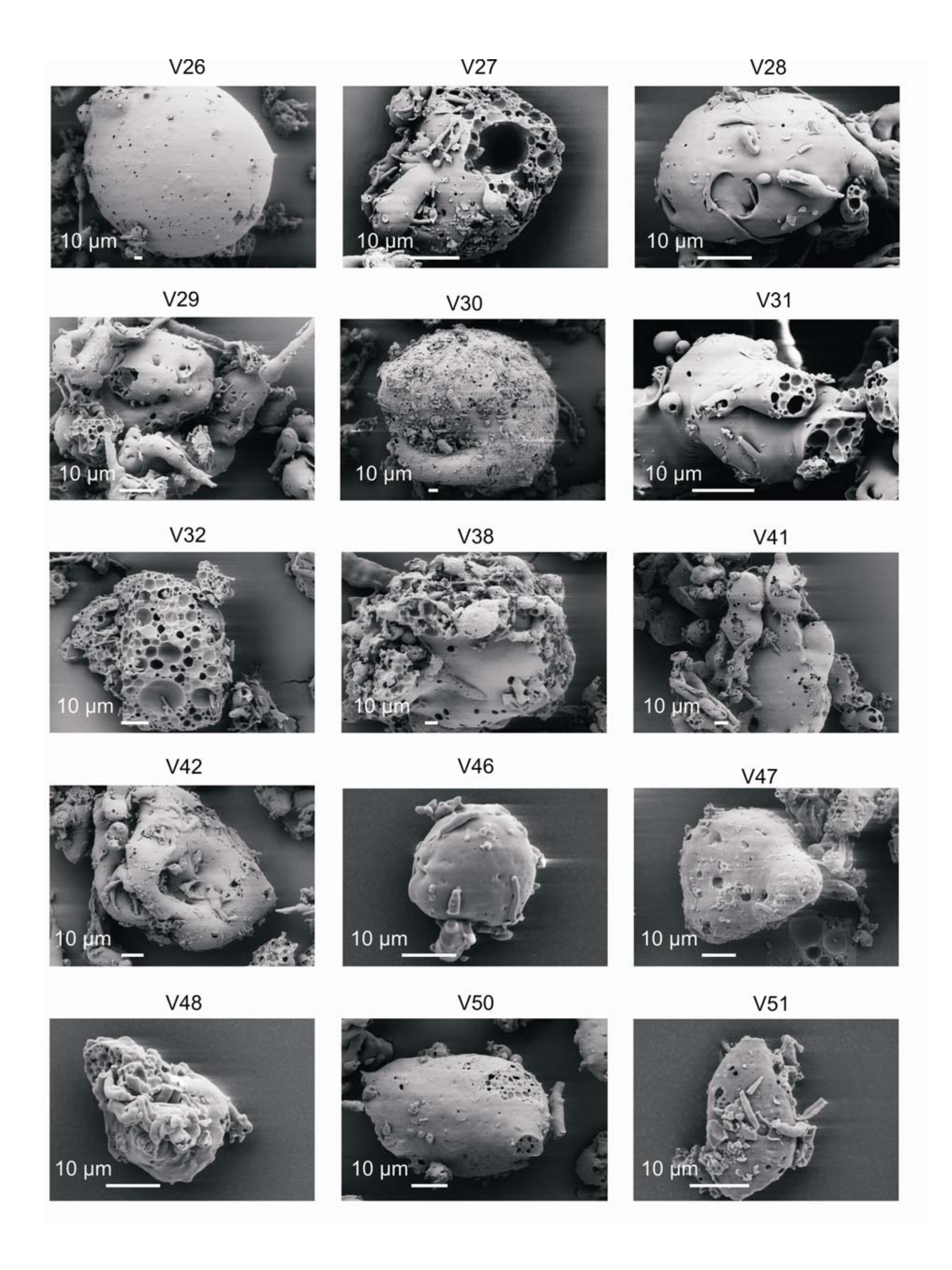
Tab. 9.17: REM Aufnahmen der sprühgetrockneten Malzextraktpulver (Versuchsparameter: s. Tab. 6.10, Tab. 6.11 und Tab. 6.12)



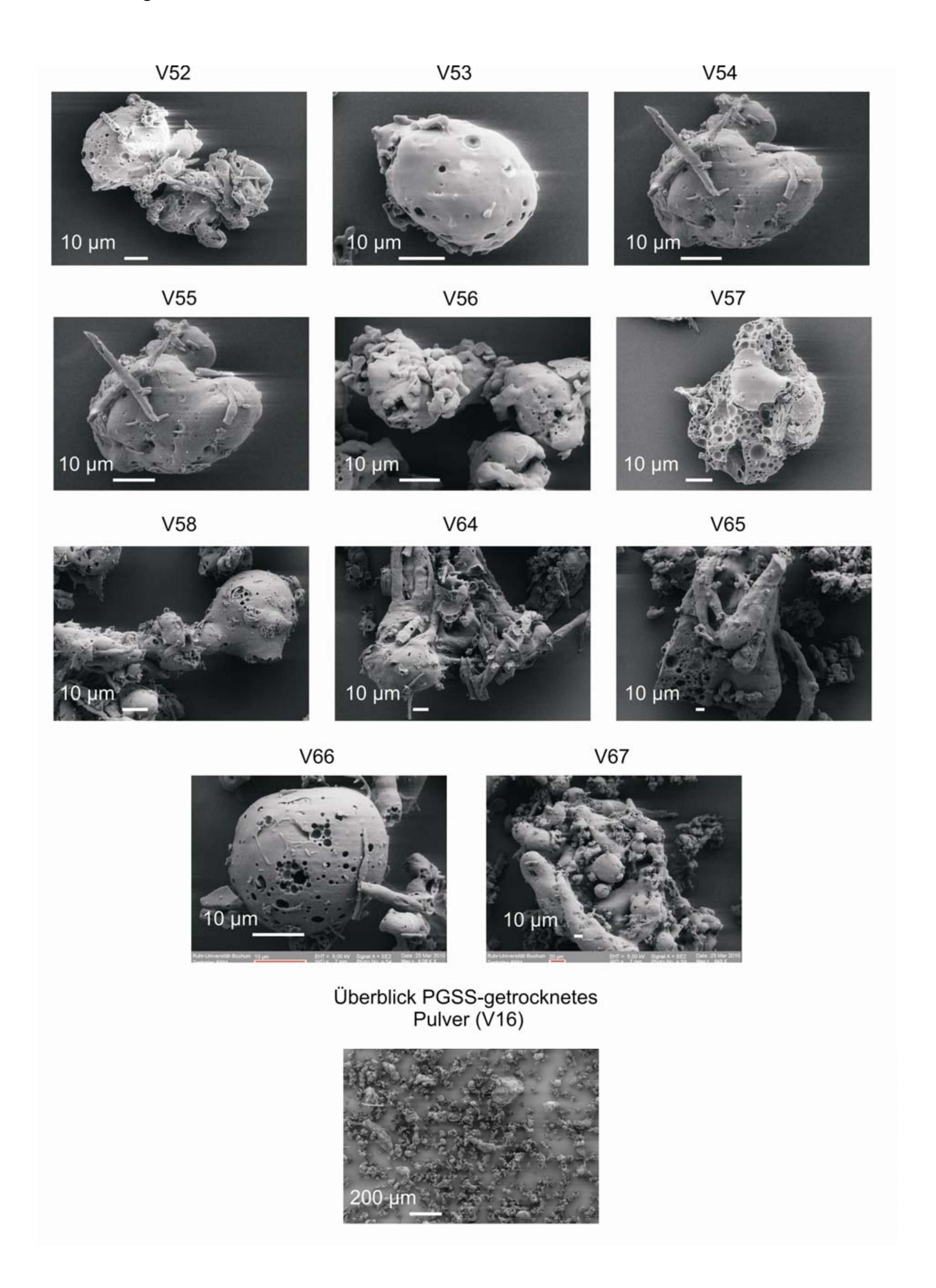
Tab. 9.18: REM Aufnahmen der PGSS-getrockneten Malzextraktpulver
(Versuchsparameter: s.Tab. 9.11)



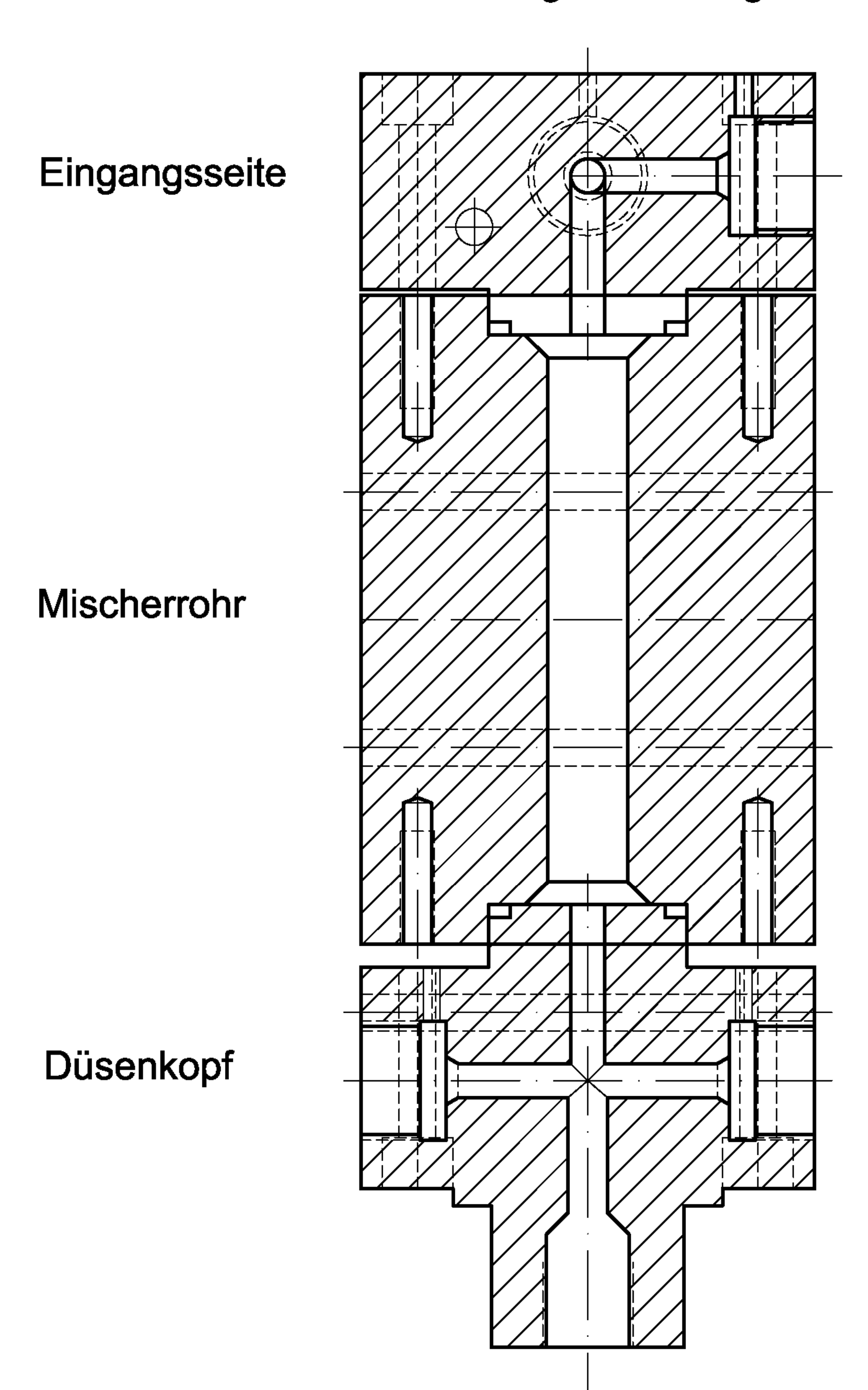
Fortsetzung der Tab. 9.18

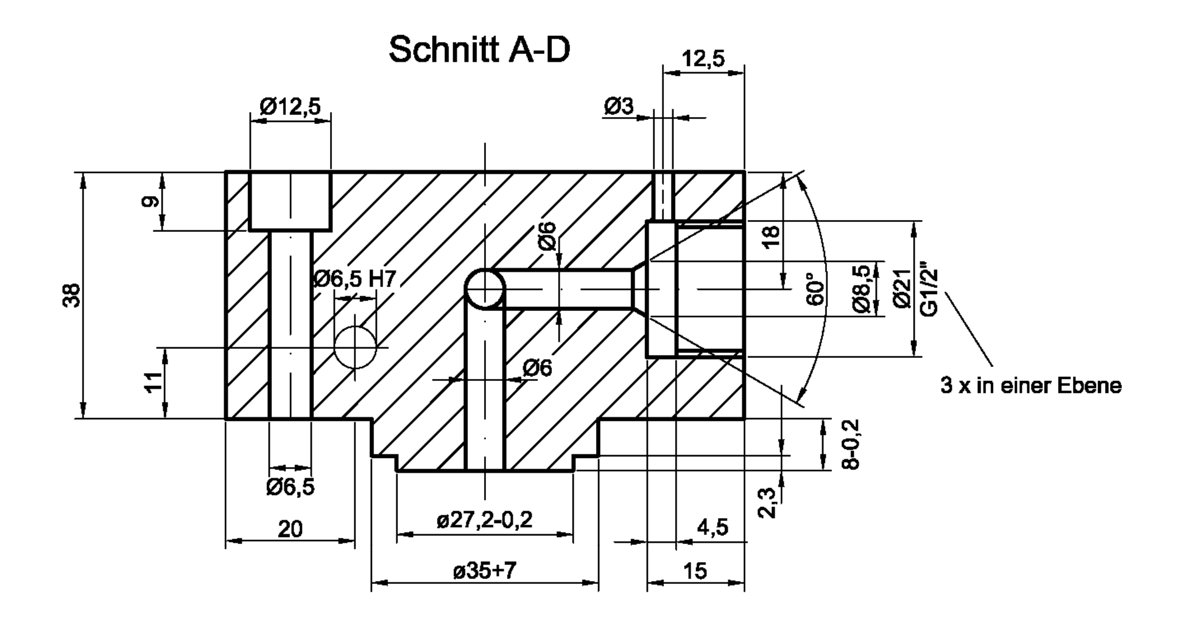


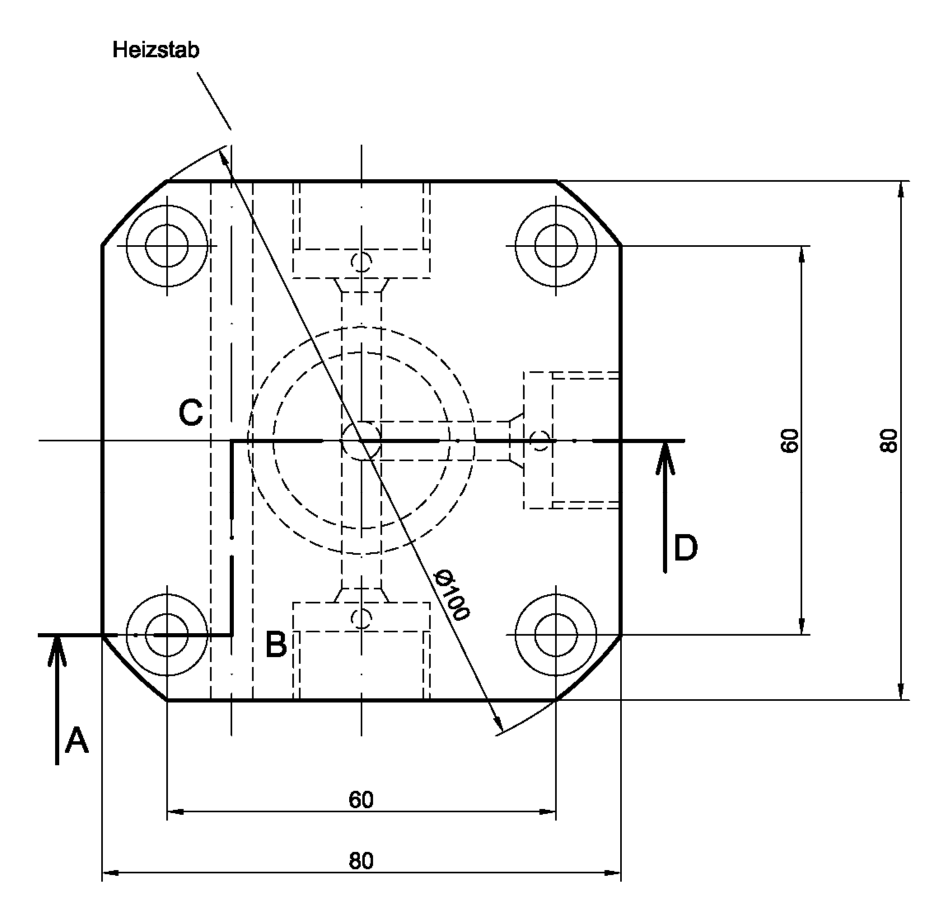
Fortsetzung der Tab. 9.18



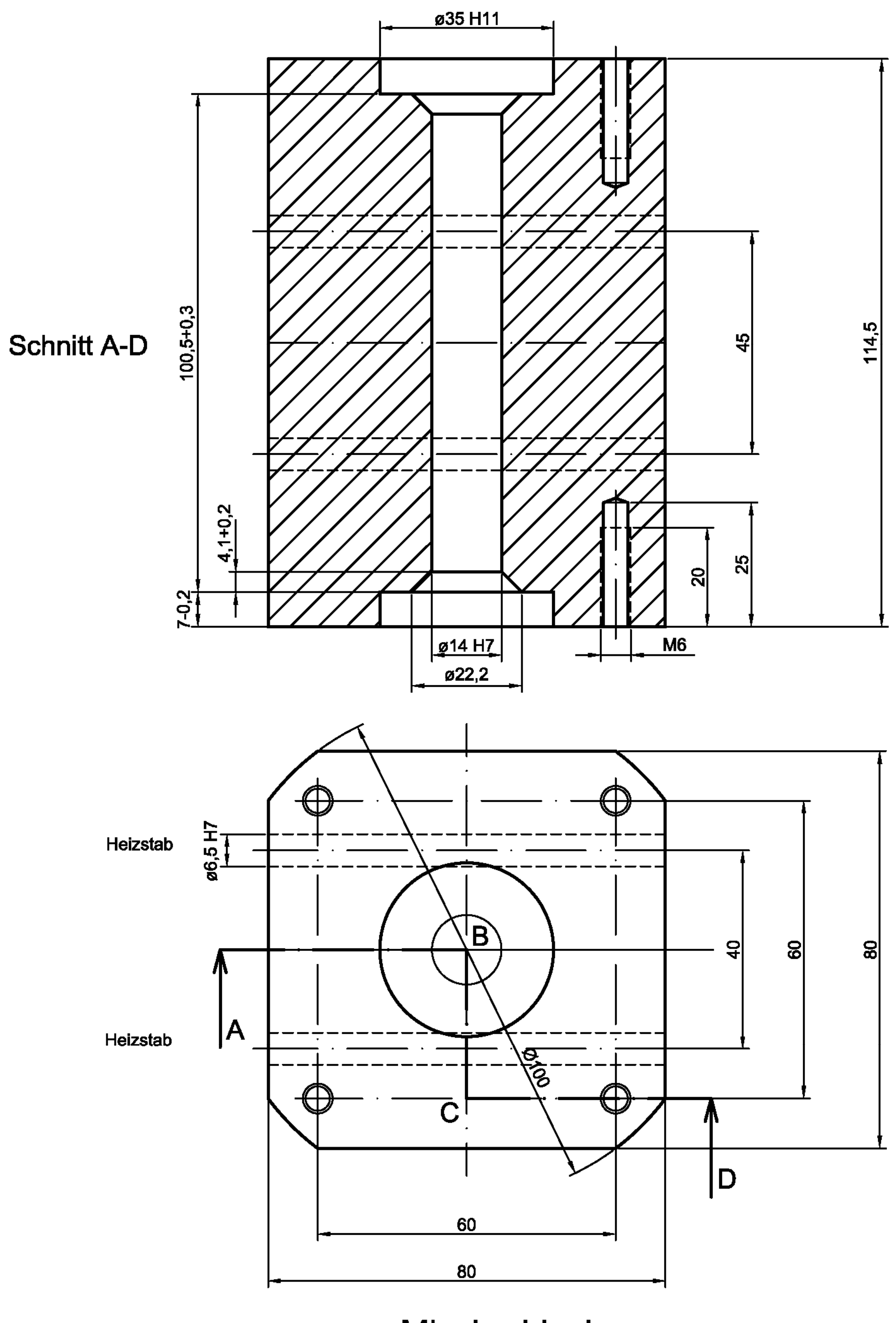
9.4 Konstruktionszeichnungen des Mischerblocks



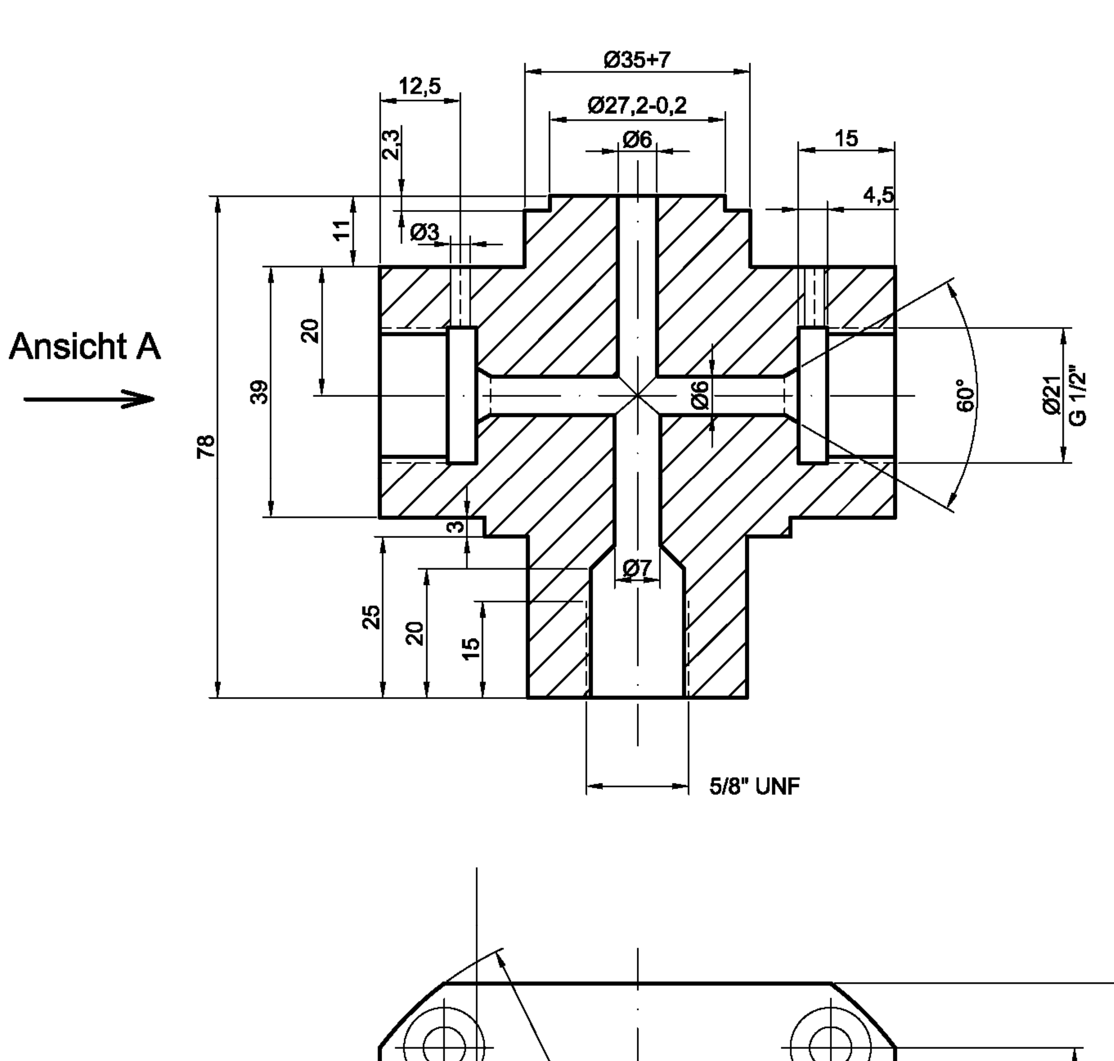




Mischerblock
Oberteil - Eingangsseite



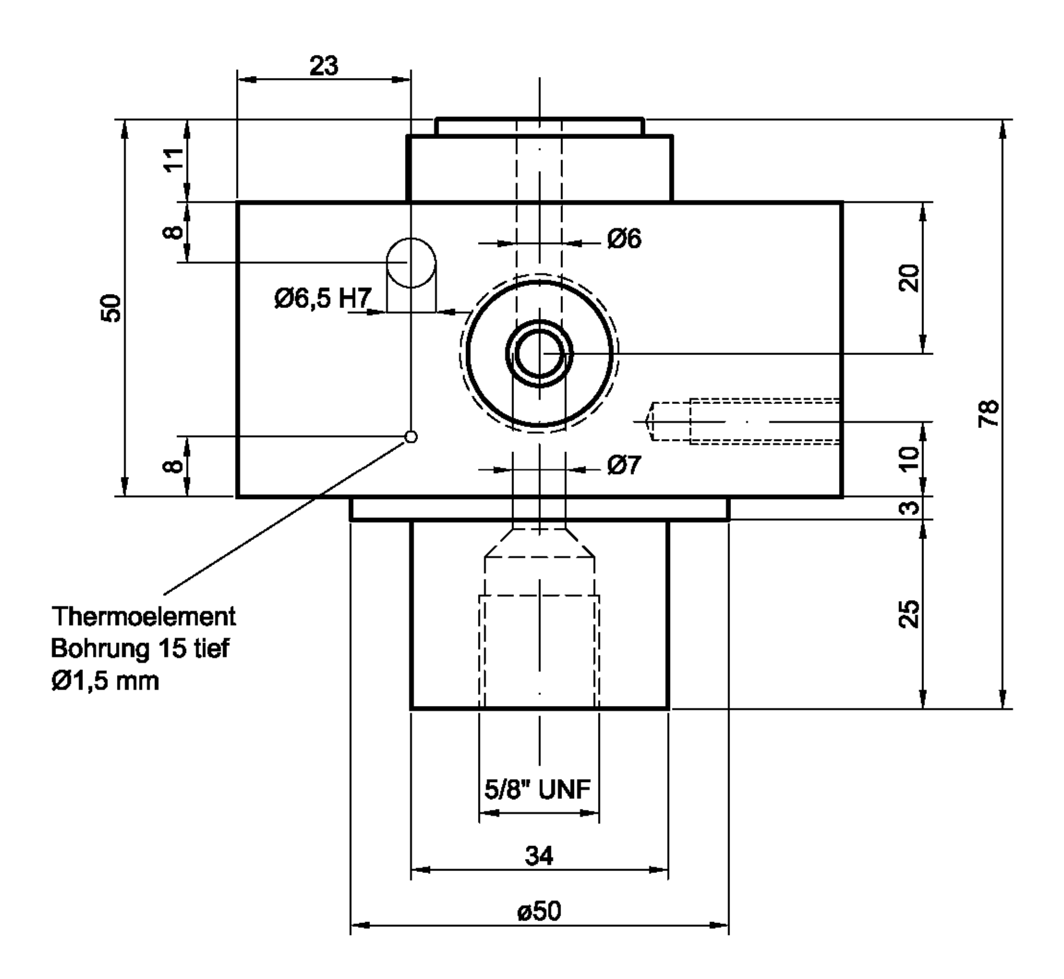
Mischerblock
Mittleres Teil - Mischerrohr



Heizstab
M6
Ø100
60
80
20
40
60
80

Mischerblock
Unterteil - Düsenkopf

Düsenkopf
Ansicht A



Lebenslauf

Name		Silvia del Pilar Gallegos López de Odvody
Geboren Familienstand	31.08.1980	Huánuco, Perú verheiratet
Grund- und Sekundarschule	03/1985 - 12/1996	Privatschule "Reina del Mundo" (Gymnasium), La Molina - Lima, Perú
Studium	03/1997 - 12/2002	Ingenieurwissenschaften Lebensmitteltechnologie, Universidad Nacional Agraria La Molina, Lima, Perú Abschluss: Ingeniero (Ing.)
Praktika	08/1999, 01-03/2000	Qualitätskontrolle, chemische Analysen zur Bestimmung der Inhaltsstoffe von Lebensmittel, La Molina Labor für Qualitätssicherung, Lima
	01/2001 - 02/2001	Qualitätskontrolle und Assistentin des Produktionsleiters "Nudeln", "El Triunfo" A.G., Callao
	02/2001 - 03/2001	Produktion und Qualitätskontrolle: Käse und Frischmilch Produkte Molkerei der "Universidad Nacional Agraria La Molina"
	09/2002 - 04/2003	Institution zur Vernetzung agrarwissenschaftlicher Forschung Fortbildung, "REDAR PERU" (Berufsbildung)
Beruf	03/2003 - 09/2005	Wissenschaftliche Mitarbeiterin, Dozentin, Fakultät für Lebensmitteltechnologie, Universidad Nacional Agraria La Molina, Lima, Perú
Master Studium	10/2005 - 03/2007	Technologie und Biotechnologie der Lebensmittel, Technische Universität München, Master Thesis: "Influence of Emulsifiers on the Crystallization Kinetics of Chocolate Fat Systems" Abschluss: Master of Science (M.Sc.)
Beruf	04/2007 - 10/2007	Wissenschaftlerin, Produktentwicklung Molkerei - Abteilung, Kraft Foods R&D Inc., München
	ab 12/2007	Wissenschaftliche Mitarbeiterin, LS. für verfahrenstechnische Transportprozesse, Ruhr-Universität Bochum